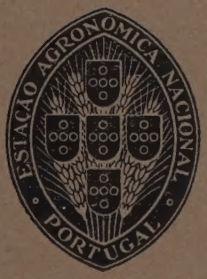
AGRONOMIA LUSITANA

VOL. 5 — N.º 1

1943



NSDI
RAM
MM

ESTAÇÃO AGRONÓMICA NACIONAL

QUINTA DA ALDEIA - SACAVÉM

PORTUGAL

COMMONWEALTH MYCOLOGICAL INSTITUTE
17 AUG 1962

OS SOLOS ALMOSTER E ALBERGARIA

ESTUDO PRELIMINAR DAS SUAS ARGILAS

POR *DOMINGOS GODINHO GOUVEIA*
(ESTAÇÃO AGRONÓMICA NACIONAL)

I — INTRODUÇÃO

A CROSTA DE METEORIZAÇÃO

As *rochas*, sob a acção modificadora dos agentes de meteorização, acção que se traduz num complexo de alterações de natureza física (meteorização física) e de natureza química (meteorização química), são finamente pulverizadas e conduzidas a um estado de divisão cada vez maior, apresentando uma superfície de contacto gradualmente crescente, do que resulta a acentuação progressiva da sua actividade química. Chegam, assim, a atingir dimensões tão diminutas que passam a formar um novo sistema com propriedades caracteristicamente coloidais, de primacial importância no dinamismo fisico-químico do meio, em constante evolução, a que pertence.

Os processos puramente químicos, correspondentes às acções de hidrólise, carbonatação, oxidação e redução, são grandemente facilitados por essa desintegração do material.

Uma vez que a dispersão da fase sólida se dá em meio líquido ou gasoso e que a interacção entre as fases dispersa e contínua é tanto mais intensa quanto maior é o estado de dispersão da matéria, fàcilmente se depreende a importância que tem essa gradual pulverização, cujo resultado final não é mais do que a diferenciação, à superfície da crosta terrestre, duma camada a que POLYNOV (1937) atribui a designação de *crosta de meteorização*: «*The disintegration and comminution of massive rocks is in this way a change of matter into a more active state. In this process the forms of matter are altered and the transformation is brought about both by cosmic, specially solar, energy absorbed by the rock and by the internal energy inherent in matter in the solid state set free on the breaking up of the rock.* This process being extremely important and charac-

Recebido para publicação em 30 de Janeiro de 1943.

teristic of the upper part of the lithosphere, naturally differentiates that sheath from the rest. That sheath we shall call the *crust of weathering.* »

A crosta de meteorização constitui, pois, um complexo sistema disperso formado por uma fase sólida (70 % do total) em grande actividade fisico-química com as outras fases, líquida e gasosa.

A tendência, se se tratasse dum sistema isolado, seria para o estabelecimento dos seus equilíbrios fisico-químico e termodinâmico. Êstes equilíbrios estão sendo, porém, constantemente alterados, mercê das manifestações, ou da energia do interior da litosfera jacente nos materiais que assomam à superfície, ou da energia cósmica absorvida pela superfície da terra e sua conseqüente transformação pela matéria viva.

Êstes dois modos de aparecimento do poder enérgico à superfície levam-nos à repartição dos fenómenos termodinâmicos da crosta de meteorização por dois grupos — o dos fenómenos exotérmicos e o dos fenómenos endotérmicos.

O exemplo que a seguir apresentamos, citado por POLYNOV, constitui uma série bem elucidativa de fenómenos exotérmicos. O enxôfre juvenil, emitido no estado de vapor pelas sulfataras, sofre inicialmente alterações físicas — condensação e solidificação — com a correspondente evolução de calor, oxida-se pela acção do oxigénio do ar, e o anidrido sulfúrico resultante passa, ao reagir com a água, a ácido sulfúrico, forma do enxôfre ainda muito instável, que, actuando sôbre sais vários, produz sulfatos. Tôdas estas acções químicas, a que se encontra adstrita evolução de energia calorífica, podem, exemplificando com o carbonato de potássio e com o cloreto de cálcio, traduzir-se pelas equações termodinâmicas seguintes:

$$S + {}_3O = SO_3 + 102.160 \text{ calorias}$$

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 20.470 \text{ calorias}$$

$$H_2SO_4 + K_2CO_3 = K_2SO_4 + H_2O + CO_2 + 195.500 \text{ calorias}$$

e, como o sulfato de cálcio é ainda mais estável que o de potássio, virá:

$$K_2SO_4 + Ca\,Cl_2 = Ca\,SO_4 + {}_2KCl + 13.570 \text{ calorias}$$

Tudo se passa, pois, como se se encontrasse jacente no enxôfre proveniente do interior da crosta terrestre uma reserva energética que se difunde à superfície.

No primeiro dos já citados grupos de fenómenos — fenómenos exotérmicos — incluem-se, por conseguinte, os caracterizados por libertação e dissipação de energia e, ainda, por conduzirem a estados progressivamente mais estáveis da matéria: passagem a estados menos dispersos (mudanças do estado gasoso a líquido e dêste a sólido), absorpção de gases por líquidos e sólidos, hidratações, oxidações (decomposição de resíduos orgânicos), formação de sais menos solúveis, etc.

A superfície terrestre recebe, por outro lado, do meio cósmico um número infinito de radiações, das quais as que pressentimos constituem uma parcela insignificante. A biosfera, desempenha papel essencial na absorpção, acumulação e distribuïção da energia cósmica. Vincando esta idéia escreve VERNADSKY (1929): «*La matière de la biosphère* pénétrée de l'énergie communiquée, *devient active:* elle amasse et distribue dans la biosphère l'énergie reçue sous forme des rayonnements et finit par la transformer en énergie libre, capable d'effectuer du travail dans le millieu terrestre.»

Para êste cientista a biosfera pode, então, ser considerada, na sua essência, como uma região da crosta terrestre ocupada por certos transformadores das radiações cósmicas em energia terrestre activa; êsses transformadores são, claro está, os seres vivos e a energia terrestre activa assume tôdas as formas de que a energia é susceptível.

É esta a fonte da energia requerida pelos processos endotérmicos da crosta de meteorização. Êstes processos englobam tôdas as alterações concernentes à captação de energia e à tendência para conduzirem a matéria a um estado de maior dispersão, continuamente mais activo: desenvolvimento da actividade química das soluções quando submetidas a temperaturas mais elevadas, desidratações, reduções, síntese de produtos na reprodução e metabolismo orgânicos, etc.

No nosso espírito, ao evocarmos a crosta de meteorização, deve encontrar-se radicada a idéia de algo que evolui, que continuamente se modifica sob o influxo dum conjunto enorme de factores. VERNADSKY assim se refere à camada superficial da crosta terrestre: «Ainsi cette couche terrestre extérieure ne doit pas être considerée comme le domaine de la matière seule; c'est une region d'énergie, une source de la transformation de la planète par des forces cosmiques extérieures.»

A biosfera, abrangendo a parte superficial da crosta de meteorização, confere-lhe características especiais; como é evidente, os processos inerentes à actividade vital hão-de repercutir-se nessa massa material, atribuindo-lhe propriedades novas, diferenciando-a, permitindo distinguir, enfim, o que encerra vida do que não a possui. Essa zona superficial da crosta de meteorização onde os organismos se reproduzem, desenvolvem, perecem e sofrem ulterior decomposição, essa região já por MARBUT considerada «a camada exterior da crosta terrestre ao alcance das fôrças que influenciam, controlam e desenvolvem a vida orgânica e, portanto, dentro do âmbito da vida», é o solo.

A fase inorgânica do solo pode, considerando o seu dinamismo fisico-químico, agrupar-se em duas classes: uma, mèramente passiva, de reserva, compreendendo as partículas de diâmetro superior a dois micra; outra — a fracção coloidal — quìmicamente activa, englobando as partículas de diâmetro inferior a dois micra. Conquanto esta medida houvesse sido tomada arbitràriamente, não deixa de satisfazer a determinado fundamento teórico (L. BRAMÃO, 1939), porquanto, se é certo que os minerais primários raramente afectam dimensões abaixo dêsse limite, não menos certo é também que mais raramente se encontram minerais secundários cujas partículas sejam maiores.

É da origem da fracção coloidal inorgânica que nos vamos ocupar em seguida.

ORIGEM E FORMAÇÃO DA ARGILA

O solo, como parte integrante que é da crosta de meteorização, está sujeito aos processos a que já anteriormente aludimos; êsses processos não actuam, como vimos, isoladamente, pelo contrário, conjugam-se, contribuindo uns para intensificar e complicar ou para neutralizar e ofuscar outros.

Não podemos, pois, considerar determinado o processo que conduz à formação da argila, digamos antes, dos minerais da argila; êstes não podem deixar de ser certamente o resultado de um complexo conjunto de reacções originadas localmente de que fazem parte a meteorização de materiais preexistentes e a síntese e cristalização de novas substâncias, formadas no decurso das transformações ocorridas.

Vamos, portanto, inicialmente, entrar em linha de conta com a alteração sofrida pelos minerais originais e, em seguida, procurar nos produtos resultantes a origem dos minerais da argila.

O modo de formação da argila nos solos constitui tema amplamente estudado.

Assaz interessante é a hipótese formulada pelos investigadores norte-americanos, BYERS, ANDERSON e BRADFIELD (1938). Asseveram que o processo é complicadíssimo e mal conhecido. Admitem de possível ocorrência nos solos uma série de alterações, a essencial das quais é a hidrólise dos silicatos. Assim, tomando como exemplo de mineral originário a ortoclase, a que atribuem a fórmula $KAlSi_3O_8$, dar-se-ão as transformações representadas por:

$$KAlSi_3O_8 + H_2O \rightarrow KOH + HAlSi_3O_8$$
$$HAlSi_3O_8 + H_2O \rightarrow H_3AlSi_3O_9$$
$$H_3AlSi_3O_9 + H_2O \rightarrow H_3AlSi_2O_7 + H_2SiO_3$$
$$H_3AlSi_2O_7 + H_2O \rightarrow H_3AlSiO_5 + H_2SiO_3$$
$$H_2SiO_3 \rightarrow H_2O + SiO_2$$

Uma parte dos hidróxidos alcalinos ou alcalino-terrosos (consoante a natureza dos minerais originários) é arrastada pelas águas de drenagem e, do restante, uma parte carbonata-se e outra é absorvida pelos sistemas absorventes do solo. O ferro aparece também nos materiais originários sob a forma de ferrisilicatos. Teríamos, então, representados nas equações referidas, em vez de ácidos aluminosilícicos, ácidos ferrisilícicos. A sílica e hidróxidos, bem como sesquióxidos, de alumínio e de ferro são, sobretudo em regiões úmidas, produtos finais da decomposição dos materiais originários.

Êste esquema de decomposição hidrolítica apresenta o inconveniente, segundo os próprios autores, de não haver evidência experimental que o confirme.

O estudo da formação dos minerais da argila nos solos requere uma análise tão minuciosa quanto possível das condições em que se produz a alteração dos silicatos na crosta de meteorização. Seguiremos em muitos aspectos o interessantíssimo trabalho em que o Prof. POLYNOV trata o problema da meteorização apoiando-se sempre que possível em dados experimentais.

Os silicatos sofrem a lenta acção hidrolítica da água com as conseqüentes solubilização e mobilização da sílica, facto que explica

a presença dêste composto em elevado teor nas águas que circulam à superfície da Terra; o anidrido carbónico dissolvido vai intensificar e tornar mais complexo ainda o que se passa. Tomando como exemplo o metasilicato de potássio, podemos traduzir o fenómeno de hidrólise pela equação:

$$K_2SiO_3 + H_2O \rightleftarrows {}_2K^{\cdot} + {}_2OH' + SiO_2 \text{ coloidal}$$

após o que:

$$SiO_2 \text{ col.} + H_2O \rightarrow [SiO_2 \ldots . OH'] H^{\cdot}$$

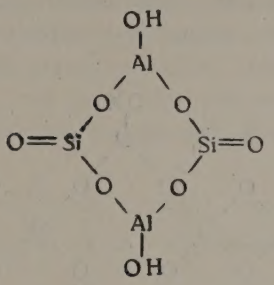
O hidróxido de potássio, muito solúvel, é fàcilmente arrastado, podendo, no entanto, parte sofrer a acção do anidrido carbónico do ar ou dissolvido na água e carbonatar-se.

A sílica não se liberta dos silicatos com a mesma facilidade; esta depende nos silicatos simples (meta- e ortosilicatos) dos respectivos catiões. Assim, os silicatos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos decompõem-se fàcilmente, o mesmo não acontecendo com os de magnésio, o que explica a presença, em elevada quantidade, de silicatos de magnésio *vadose*.

O caso dos silicatos complexos (alumino- e ferrisilicatos), dada a variedade de produtos a que podem dar origem, exige estudo mais cuidado, sendo de grande utilidade passarmos em revista alguma coisa do que haja de dizer-se relativamente a êstes compostos. POLYNOV considera a teoria de VERNADSKY — dos ácidos aluminosilícicos — a que melhor se adapta à explicação das alterações sofridas pelos aluminosilicatos, bem como à de muitos fenómenos mineralógicos observados em investigações laboratoriais.

VERNADSKY divide em quatro grupos a maioria dos aluminosilicatos:

a) Aluminosilicatos cuja estrutura tem por base o núcleo kaolínico, que representa a forma de união mais estável. A fórmula de estrutura do ácido aluminosilícico mais simples, a seguir representada, denota bem quão difícil é a libertação da sílica, facto que resulta da forte ligação do silício com o alumínio mediante o oxigénio.



Êste núcleo, que se supunha de uma rigidez tal que sòmente podia ser quebrada pela acção do ácido sulfúrico fervente, sofre, segundo constatações de VERNADSKY e outros cientistas, a acção modificadora de organismos, tais como as diatomácias, que utilizam o silício na formação da sua concha, e também, independentemente da actividade biológica, a acção de ácidos naturais, sobretudo, quando, em virtude de fenómenos de sulfoficação e oxidação, resulta o ácido sulfúrico (POLYNOV). São de incluir neste grupo os sais ou misturas isomorfas de sais dos ácidos aluminosilícicos de fórmula geral $H_2 Al_2 Si_{2n} O_{4n+4}$, caso dos feldspatos:

$$Ca\,Al_2\,Si_2\,O_8 \text{ — anortite}$$
$$K_2\,Al_2\,Si_6\,O_{16} \text{ — ortoclase}$$
$$Na_2\,Al_2\,Si_6\,O_{16} \text{ — albite, etc.}$$

e também «compostos de adição» de fórmula geral:

$$pR''\,Al_2\,Si_{2n}O_{4n+4}.\,qA$$

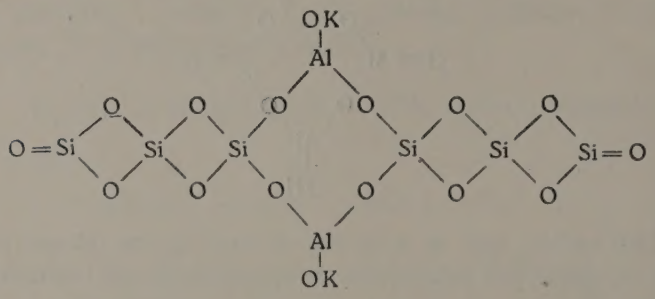
onde A representa um grupo de elementos que se ajuntam ao núcleo kaolínico ($R''_2\,SiO_4$ no caso das granadas), $p = 1, 2, 3, 4, \ldots$ e $q = 1$ ou 2; estão neste caso as granadas:

$$Mg\,Al_2\,Si_2\,O_8.\,Mg_2\,SiO_4 \text{ — piropo}$$
$$Fe\,Al_2\,Si_2\,O_8.\,Fe_2\,SiO_4 \text{ — almandite}$$
$$CaFe_2\,Si_2\,O_8.\,Ca_2\,SiO_4 \text{ — andradite, etc.}$$

Êstes compostos de adição são essencialmente caracterizados pelo facto das suas propriedades gerais serem independentes do grupo A, dependendo exclusivamente do núcleo.

Os feldspatos e as micas, embora possuindo o núcleo kaolínico na sua estrutura, apresentam fácil libertação de sílica. A fórmula

de estrutura da ortoclase mostra-nos a existência do silício em cadeias laterais, unido apenas ao oxigénio e, portanto, fàcilmente separável.

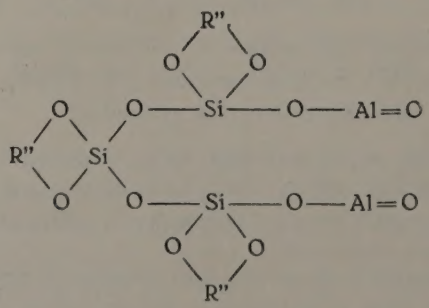


Os aluminosilicatos pertencentes a êste primeiro grupo apresentam a propriedade fundamental de, por decomposição, gerarem kaolinite ($H_2 Al_2 Si_2 O_8$).

b) Aluminosilicatos cuja fórmula racional se pode considerar derivada da das granadas mediante uma transposição do grupo A—$R''_2 SiO_4$— isto é, o grupo A das granadas passou a núcleo básico e êste, a grupo de adição:

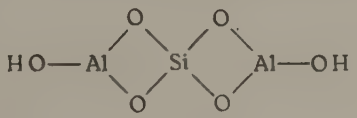
$R'' Al_2 Si_2 O_8 . R''_2 SiO_4$	$R''_2 SiO_4 . R'' Al_2 Si_2 O_8$
granada	isómero da granada

As propriedades dêstes compostos dependem, como é óbvio, ùnicamente do grupo $R''_2 SiO_4$; o núcleo kaolínico não afecta a sua estrutura:



Os minerais dêste grupo, como a melilite e a ilvaíte, alteram-se muito mais fàcilmente pela acção dos ácidos, não resultando ácidos aluminosilícicos do tipo kaolínico.

c) Fazem parte dêste grupo aluminosilicatos de origem predominantemente friática (micas secundárias) e outros correspondentes a algumas formas juvenis e *vadose*. Nêle se inclui a margarite, $CaH_2(Al_2SiO_6)_2$, sal do ácido margarítico, $H_2Al_2SiO_6$, a estrutura do qual se pode representar pela fórmula:



d) A êste último grupo pertencem principalmente aluminosilicatos de magnésio. Os minerais dêste grupo, muitos dos quais se encontram em rochas metamórficas (xistos cloríticos, clinocloro,...) afectam estrutura muito complexa, estrutura que não está suficientemente esclarecida em virtude do estudo relativamente restrito a que têm sido submetidos.

As clorites, que pertencem a êste grupo, decompõem-se fàcilmente pela acção dos ácidos, não resultando kaolinite nem qualquer outra substância de composição análoga.

Postas estas considerações relativas aos aluminosilicatos dos quais são para nós de interêsse particular os do primeiro grupo, dada a sua maior ocorrência, prossigamos na marcha das alterações que êstes sofrem.

Em virtude da contínua pulverização e conseqüente aumento de superfície, êsses minerais, absorvendo umidade, hidratam-se; os fenómenos de superfície intensificam-se, dando-se a dissociação das moléculas e uma determinada distribuïção dos iões na camada superficial hidratada. Nesta, admitindo, por exemplo, que se trata de um mineral a que se possa atribuir a fórmula $R_2Al_2Si_2O_8$, dão-se, pois, reacções do tipo:

$$R_2Al_2Si_2O_8 + H_2O \rightarrow {}_2R^{\cdot} + {}_2OH' + Al_2Si_2O_7 \text{ coloidal}$$

podendo esquematizar-se a estrutura das moléculas hidratadas do mineral, por:

$$[Al_2Si_2O_7 \ldots\ldots nOH'] nR^{\cdot}$$

isto é, supõe-se a possibilidade de se formar o ião complexo coloidal $Al_2Si_2O_7$.

O catião $R^{\cdot}$, que passou ao estado de adsorvido, encontra-se agora em condições de troca, sendo viável na natureza, dada a presença de anidrido carbónico, a formação do sistema:

$$[Al_2Si_2O_7 \ldots\ldots nOH'] nH^{\cdot}$$

Isto é o que se passa, porém, na superfície hidratada do mineral; na sua parte mais interna a composição mantém-se $R_2Al_2Si_2O_8$. No todo o mineral pode, por conseguinte, considerar-se afectando a composição $RHAl_2Si_2O_8$, donde a idéia de que o primeiro estágio na alteração do mineral é o de aluminosilicato ácido.

Esta primeira modificação manifesta-se de começo pelo escurecimento da superfície do mineral, conseqüência da precipitação dos produtos da reacção do anidrido carbónico com as bases e outras substâncias adsorvidas. As acções químicas desta natureza podem dar-se penetrando no interior da rêde cristalina sem causar a sua destruïção (penetração intramolecular); altera-se assim a composição do mineral sem afectação da sua estrutura cristalina.

De estudos referentes à meteorização dos aluminosilicatos do primeiro grupo deduz POLYNOV as classes seguintes de produtos a que êles podem dar origem:

1. Um sistema do tipo:

$$[SiAlR \ldots. SiAl \ldots. nOH'] nH^{\cdot}$$

onde SiAlR representa uma parte do mineral ainda não alterada, e a parte restante, as moléculas dissociadas à superfície; os catiões adsorvidos variam consoante a natureza da solução circulante.

2. Ácidos aluminosilícicos, no estado coloidal, do tipo:

$$[SiAl \ldots. nOH'] nH^{\cdot}$$

Trata-se, neste caso, dum conjunto de compostos, provenientes da completa alteração do mineral originário, aptos a sofrerem dispersão e a adsorverem catiões. Podemos reparti-los por dois grupos:

a) Produtos da alteração dos aluminosilicatos do tipo $R_2Al_2Si_2O_8$.
Caso da kaolinite coloidal — $H_2Al_2Si_2O_8 . nH_2O$.

b) Produtos da alteração dos aluminosilicatos do tipo $R_2Al_2Si_6O_{16}$.
Caso da termierite coloidal — $H_2Al_2Si_6O_{16}.nH_2O$.

Êstes produtos amorfo-coloidais podem, sob condições convenientes, afectar estrutura microcristalina:

Kaolinite cristalina — $H_2Al_2Si_2O_8.H_2O$
Termierite cristalina — $H_2Al_2Si_6O_{16.6}H_2O$

A existência de pirofilite cristalina — $H_2Al_2Si_4O_{12}$ — leva a admitir a possibilidade da ocorrência da variedade amorfo-coloidal $H_2Al_2Si_4O_{12}.nH_2O$.

3. Produtos resultantes da adsorção de catiões metálicos pelos ácidos referidos, do tipo, pois:

$$[SiAl....2nOH'] nR'' (2nR')$$

Na presença de soluções salinas dá-se inevitàvelmente a substituïção do hidrogénio adsorvido pelos catiões respectivos.

A fase seguinte na meteorização dêstes produtos incluídos nas citadas classes de POLYNOV deve ser a destruïção do seu núcleo kaolínico característico. O kaolino pode, conforme já referimos, mediante actividade biológica ou independentemente desta, sofrer decomposição com resultante formação de sílica e alumina hidratada, compostos cuja ocorrência pode dever-se também a outras causas. A sílica é, como já vimos, um dos produtos da hidrólise dos silicatos simples e a alumina hidratada pode provir da hidratação de formas anidras, tais como o corindo e suas variedades, e também da acção da água e do anidrido carbónico sôbre o spinel (mistura isomorfa do aluminato de magnésio com os de ferro, manganésio e zinco):

$$MgAl_2O_4 + CO_2 + H_2O = MgCO_3 + Al_2O_3.H_2O$$

residindo, porém, a sua fonte mais importante na meteorização dos aluminosilicatos.

A sílica, uma vez livre, forma com a água um suspensoide electronegativo, apto, portanto, a adsorção de catiões e a conseqüente floculação; daí a presença na crosta de meteorização e até mesmo nos solos (MARSHALL, 1935) de geles de sílica afectando formas de dureza variável, desde formas absolutamente macias a

formas duras — opalas — uma variedade pura das quais é a hialite ($SiO_2 . nH_2O$). As opalas, perdendo lentamente água, cristalizam sob a forma de calcedónia e quartzo.

A alumina pode apresentar-se também assumindo o estado de *sol* nas águas que circulam na crosta, mas em percentagem muito inferior à de sílica. A sua fraca ocorrência pode, em grande parte, explicar-se pela instabilidade dos seus soles e ainda pela sua natureza anfotérica. De facto, em meio ácido, as micelas estão envolvidas por uma camada de oxidriliões — $[Al(OH)_2]^+ . OH^-$ — e, em meio alcalino, por uma camada de hidrogeniões — $[AlO(OH)_2]^- . H^+$. No primeiro caso podem os oxidriliões ser substituïdos por aniões e no segundo, os hidrogeniões, por catiões. Por floculação, a alumina pode formar um gel puro ($Al_2O_3 . nH_2O$) que, cristalizando, gera hidrargilite ($Al_2O_3 . 3H_2O$) ou diasporo ($Al_2O_3 . H_2O$). Dada a sua condição de electropositiva pode, por adsorção do radical PO_4 e ulterior cristalização, originar fosfatos de alumínio *vadose*.

Considerando, por outro lado, a variação das concentrações de sílica, alumina e outros electrólitos nas soluções naturais e ainda as condições, tão diversas, sob as quais pode ocorrer a mútua coagulação de sílica e alumina, podemos *a priori* depreender, da coexistência dêstes produtos nas águas naturais, que os seus precipitados isoeléctricos podem inevitàvelmente formar-se na crosta de meteorização (POLYNOV). É assim possível nos solos o aparecimento de sistemas aluminosilícicos adsorventes, de síntese coloidal. Nuns casos — alofanoides sialíticos ($SiO_2 / Al_2O_3 \geqslant 2$) — há predomínio de carga negativa, de que resulta a possibilidade de adsorção de catiões; formar-se-ão assim ácidos alumino-silícicos do tipo:

$$[SiAl \ldots\ldots nOH'] nH^{\cdot}$$

a que STREMME (POLYNOV) atribui a designação de ácidos aluminosilícicos *alofanoides*, em contraposição aos ácidos semelhantes, produtos da meteorização dos aluminosilicatos do primeiro grupo, que designou por ácidos aluminosilícicos *residuais*. Se bem que muito mais raramente, podem aparecer também alofanoides electro positivos ($SiO_2 / Al_2O_3 < 2$), adsorventes de aniões:

$$[SiAl \ldots nAl(OH)_2] . nX' \left(\tfrac{n}{2} X,'' \tfrac{n}{3} X'''\right)$$

sendo $X = Cl', OH', HCO_3', SO_4'', PO_4''', \ldots.$

Relativamente à meteorização dos aluminosilicatos dos três restantes grupos, basta salientar que o seu resultado final é a produção de compostos que conduzem a complexos aluminosilicados de síntese coloidal; a montmorillonite, por exemplo, provém da cristalização de complexos desta natureza após adsorção de cálcio e de magnésio.

O que se passa com os silicatos de cujo ião complexo faz parte o ferro — ferrisilicatos — e com os compostos provenientes dos aluminosilicatos pela substituïção isomorfa do alumínio pelo ferro, apresenta grande analogia com o que se referiu a propósito dos aluminosilicatos. Assim, os ácidos ferrisilícicos — kaolinite férrica ($H_2 Fe_2 Si_2 O_8 . H_2 O$) e cloropal ($H_2 Fe_2 Si_4 O_{14}$) — podem considerar-se os correspondentes férricos dos ácidos aluminosilícicos *residuais* cristalinos, kaolinite e pirofilite cristalinas. Trata-se, pois, de ácidos ferrisilícicos *residuais* cuja estrutura inclui um núcleo kaolínico em que o alumínio foi, em grau maior ou menor, substituído pelo ferro, núcleo êste que, não obstante a sua estabilidade, pode ser destruído pela acção de certos organismos (ferro-bactérias).

Quanto aos correspondentes férricos dos grupos da melilite, das clorites e cloritoides, a sua decomposição dá-se mais fàcilmente ainda do que a dos respectivos aluminosilicatos.

O resultado final da decomposição dêstes minerais férricos é o óxido férrico hidratado que pode resultar também da transformação de muitas outras substâncias férricas que existem na crosta de meteorização. É também um importante constituinte coloidal dos solos, explicando-nos a sua instabilidade os fenómenos de arrastamento e de acumulação dos compostos de ferro tão freqüentes nos solos, nomeadamente nos solos podzólicos. A existência nos solos de compostos coloidais provenientes da síntese dos coloides férricos com humus ou com a silíca coloidal constitui um outro elemento indicativo dessa instabilidade.

Podemos, pois, asseverar que, além de alofanoides provenientes da mútua coagulação de sílica e alumina, há também alofanoides siferríticos, resultado da floculação simultânea de sílica e óxido férrico hidratado.

Os fosfatos ferrosos *vadose* devem provir de soluções ferrosas. Assim, a vivianite, $Fe_3 (PO_4)_2 . {}_8H_2 O$, formou-se à custa da decomposição de resíduos orgânicos (conchas, etc.). Os fosfatos férricos *vadose* devem provir, ou da oxidação de fosfatos ferrosos, caso da

beraunite, ou da cristalização de compostos provenientes da adsorção de fosfatos pelo óxido férrico, caso da cacoxenite.

O óxido férrico coloidal pode também transitar do estado de gel ao estado cristalino. Esta transformação é mesmo característica da actividade interna dêsse estado (gel) da matéria.

A composição química de qualquer composto de síntese coloidal não obedece a regras estequiométricas, porquanto é característico das reacções coloidais a presença de micelas polimoleculares a cujas moléculas correspondem estados e composições variáveis consoante a sua posição, no interior ou à superfície da micela. Compreende-se, portanto, que um gel, ao cristalizar, em conseqüência da sua actividade interna (solidificação, desidratação e cristalização) dê origem a um sistema complexo de produtos diversos correspondentes às moléculas diversas que o constituem.

O caso dos óxidos férricos hidratados constitui um exemplo frisante. Certas investigações realizadas por KURNAKOV e RODE e WEISER (POLYNOV), levam-nos a concluir que há apenas um óxido férrico hidratado — o monohidratado, $Fe_2O_3 . H_2O$. Os outros compostos naturais de óxido férrico hidratado são *soluções sólidas* de água, ou em hematite, Fe_2O_3, ou no monohidratado; podem ocorrer também, como é evidente, geles que ainda não sofreram cristalização. Vejamos como se formam as *soluções sólidas* de água em hematite (hidrohematite, turgite — $Fe_2O_3 . qH_2O$): as micelas coloidais apresentam moléculas de Fe_2O_3 e, à superfície, moléculas de Fe_2O_3 hidratadas; ao dar-se a cristalização do gel há desidratação e as moléculas de água livres penetram na rêde cristalina sob a forma de água intramolecular. Na formação das *soluções sólidas* da segunda categoria (limonite, goetite e suas variedades) as micelas constam de moléculas de $Fe_2O_3 . H_2O$ e de outras, superficiais, mais hidratadas ainda, sendo apenas estas as que durante a cristalização se desidratam, passando a água resultante dessa desidratação à forma de água intramolecular.

O conhecimento dêste interessantíssimo mecanismo é tanto mais importante quanto é certo que êle pode prestar judiciosa contribuïção para o estudo da cristalização de geles complexos em que figuram óxidos de ferro.

Apesar da escassa atenção dedicada pelos cientistas ao estudo das alterações que sofrem os alofanoides, já pela escabrosidade do assunto, já pela deficiência dos métodos de estudo utilizados, já

ainda pela dificuldade no estabelecimento duma relação entre êsses geles e os produtos da sua alteração, algum material se tem reünido no sentido de provar a ocorrência, na crosta de meteorização, de formas cristalinas provenientes de alofanoides alumino- e ferrisilícicos. São particularmente interessantes, a esta parte, trabalhos de WEBSKY, FOGGY, LEITMEIER, MELLOR, CORNU, POLYNOV (POLYNOV).

A possibilidade de cristalização de complexos de síntese coloidal pode atestar-se pela presença, na crosta de meteorização, de produtos cristalinos desta origem. Assim, a glauconite, as paligorskites, as xylotiles, a nontronite, a montmorillonite, etc., constituem bons exemplos.

A glauconite, ferrisilicato de potássio cristalino apresentando uma estrutura semelhante à dos aluminosilicatos do quarto grupo, é um caso de cristalização de complexos aluminoferrisilícicos de síntese coloidal.

As paligorskites são aluminosilicatos de magnésio hidratados em que o magnésio pode ser substituído pelo Ca, Fe, Mn, etc., podendo considerar-se um produto da adição do núcleo ortosilícado, $H_8 Mg_2 Si_3 O_{12}$, ao grupo aluminosilícico, $H_{10} Al_2 Si_4 O_{16}$. As xylotiles são análogas às paligorskites, diferindo delas por apresentarem em vez do grupo aluminosilícico, o grupo $H_6 Fe_2 Si_3 O_{12}$. Êstes minerais, de estrutura análoga à dos aluminosilicatos do segundo grupo, constituem também exemplos interessantes de cristalização de produtos de síntese coloidal.

A nontronite é, segundo CORNU (POLYNOV), um ácido ferrisilícico resultante da cristalização de alofanoides ferrisilícicos do tipo

$$[\,Si\,Fe\ldots\ldots n\,OH'\,]\,n\,H^{\cdot}$$

A montmorillonite provém, conforme já referimos, da cristalização de geles complexos aluminosilícicos após a adsorção de cálcio e magnésio.

* * *

Do estudo da meteorização dos silicatos concluímos, em última análise, a formação, além de sílica e de óxidos de alumínio e de ferro coloidais, de ácidos alumino — e ferrisilícicos residuais, por um lado, e de alofanoides alumino — e ferrisilícicos, por outro. Mais ainda depreendemos a possível cristalização de geles mine-

rais simples (sílica e óxidos hidratados de alumínio e de ferro) e complexos (alofanoides com e sem catiões adsorvidos).

Vejamos, por outro lado, as condições sob que possìvelmente se formam nos solos os minerais da argila.

Relativamente à sua presença na argila dos solos não resta sombra de dúvida; concludentemente no-lo mostram os trabalhos de HENDRICKS, FRY, ALLEN, BRAY, YACOB, KELLEY, ALEXANDER, BROWN, DORE, WOODFORD, ROSS, MARSHALL, etc.

É evidente que os diversos minerais das argilas se formam nos solos durante a meteorização e que as condições de pluviosidade, de que resulta lavagem mais ou menos intensa, exercem importante influência na sua natureza.

Os trabalhos de síntese de alguns minerais dêste tipo executados por NOLL e por SEDLEKIJ (KELLEY *et al.*, 1939) fortalecem esta opinião.

Quando se aquece, sob pressão, uma mistura de sílica e alumina, em presença da água, verificou NOLL que a temperatura, o pH e a concentração e natureza das bases presentes determinam a espécie de mineral formado. Se se encontram no meio, em determinada concentração variável bases como Na, K, Ca, Mg, Cs ou Be forma-se montmorillonite; se a única base adicionada fòr, em concentração relativamente elevada, o hidróxido de sódio, formar-se-á analcite, mineral relacionado com os zeolitos e que não é um mineral das argilas; sendo, finalmente, a ausência de bases completa, ou a sua concentração muito baixa, quer a água presente seja pura ou esteja acidulada por ácido clorídrico, forma-se kaolinite.

SEDLEKIJ efectuou a síntese da montmorillonite, sob condições normais de pressão e temperatura, do modo seguinte: juntou soluções de silicato de sódio e de aluminato de sódio, obtendo um gel que lavou com cloreto de magnésio normal até pH 5.6; depois de, pràticamente, removidos os cloretos, introduziu o produto assim preparado num vaso fechado, onde o manteve por quatro anos à temperatura do laboratório. Findo êste período, os métodos dos raios X, ópticos e químicos demonstraram tratar-se dum produto cristalino semelhante à montmorillonite. Êste interessantíssimo trabalho representa a primeira tentativa para obtenção, por síntese, dum mineral da argila, sob condições próximas das de meteorização.

Êstes trabalhos sugerem que a natureza e quantidade de bases solúveis presentes nos produtos de meteorização, bem como o pH do meio, podem exercer influência significativa sôbre a espécie dos minerais da argila que se formam.

SEDLETZKY (1939) num trabalho que realizou sôbre solos SOLONETZ e PODZOL reconheceu que nestes, o que equivale a dizer, em meio ácido, predominam minerais do grupo do kaolino, e, naqueles, i. é, sob condições alcalinas, minerais do grupo da montmorillonite.

Os solos das regiões áridas e semi-áridas, sujeitos a queda pluviosa moderada, devem, pois, conter minerais do grupo da montmorillonite, ao passo que os solos sujeitos a lavagem intensa, devem apresentar minerais do grupo da kaolinite.

As condições supracitadas e ainda o facto da capacidade total de troca ser mais elevada nos coloides do solo do que nos minerais levados, por pulverização, ao estado coloidal, são argumentos poderosos no sentido de que a argila coloidal não resulta simplesmente da decomposição dos materiais originários, mas sim de reacções complexas originadas localmente e subseqüentes cristalizações.

O Prof. Polynov, de estudos que realizou sôbre os ciclos do silício, do alumínio e do ferro na crosta de meteorização, dentre outras, formula a conclusão seguinte: «The crystalization of aluminosilicic gels in the crust of weathering forms the basic outlines of the chemical structure of certain definite groups of aluminosilicates».

Do exposto podemos, finalmente, inferir que os minerais da argila coloidal dos solos — com o que não pretendemos significar a não existência na Natureza de grande quantidade de depósitos de minerais da argila de origem geológica — podem provir: uns, como por exemplo a kaolinite e a pirofilite, da cristalização de produtos residuais da meteorização dos silicatos complexos; outros, como por exemplo a nontronite e a montmorillonite, da cristalização de produtos resultantes da síntese de novas substâncias; outros, finalmente, como o quartzo e óxidos de alumínio e de ferro cristalinos, da cristalização dos geles simples, sílica e hidróxidos de alumínio e de ferro.

CONSTITUÏÇÃO E ESTRUTURA

O problema da constituïção da argila começou a preocupar os cientistas a partir do momento em que a indústria da porcelana se generalizou à Europa, surgindo então a necessidade de procurar um produto capaz de substituir o kaolino chinês.

Podemos, segundo P. URBAIN (1937), considerar os três períodos seguintes respeitantes ao desenvolvimento do conhecimento da composição das argilas:

a) Um, a partir de 1746, ano em que GUETTARD analisou pela primeira vez um kaolino, que vai até ao fim do século XVIII. Nesta altura estava-se já a par da composição química qualitativa das argilas mas não se sabia ainda estabelecer distinção entre a sua natureza química e a sua complexidade mineralógica.

b) Um segundo período, desde princípios do século XIX até 1862, ano da publicação do «Manuel de Minéralogie» de A. Des Cloizeaux, no qual o autor atribui a um certo número de silicatos de alumínio hidratados fórmulas teóricas ainda hoje usadas.

c) Um período, a partir de 1862, em que, graças ao desenvolvimento dos métodos de exame das argilas com a introdução dos métodos ópticos, térmicos e dos raios X, se pôde completar o estudo dos silicatos de alumínio hidratados e apresentar uma classificação de argilas tendo por base a composição mineralógica.

Nêste período teve o seu início a investigação coloidoquímica do solo.

Foi VAN BEMMELEN quem primeiro tentou analisar a argila dos solos, tratando-a com ácido clorídrico concentrado e quente; considerou-a constituída por duas fracções: uma — o complexo A — solúvel no ácido referido, de razão SiO_2 / Al_2O_3 variando de 3 a 6, adsorvente de bases e de estrutura não definida; outra — o complexo B — semelhante ao kaolino, apenas solúvel no ácido sulfúrico concentrado e quente, e de menor actividade química que o complexo A (G. W. ROBINSON, 1936; ALBAREDA, 1940); GANSSEN, aplicando também o processo da extracção ácida para separar a argila, atribuïu-lhe a fórmula $Al_2O_3.3SiO_2.R''O\ (R'_2O)$, procurando as variações desta fórmula pelo excesso de sílica.

Como diz G. W. ROBINSON um dos defeitos das antigas teorias sôbre a composição da argila reside no facto de se considerar o ferro como constituinte adventício e não essencial como provou o interessantíssimo trabalho de W. O. ROBINSON e R. S. HOLMES (1942).

A hipótese de GANSSEN, relativa à argila, substância obedecendo a regras estequiométricas, foi contestada por WIEGNER (ALBAREDA) e outros, segundo os quais sempre que dois sistemas dispersos de cargas eléctricas opostas coexistem, pode dar-se um dos casos seguintes: (a) grande predomínio de cargas positivas sôbre as negativas ou destas sôbre aquelas; então o sistema resultante será respectivamente electropositivo ou electronegativo; (b) aproximada equivalência entre as cargas positiva e negativa dos dois sistemas; dar-se-á então a mútua coagulação dos coloides, não devendo o coágulo resultante apresentar relações estequiométricas dada a não existência de relação entre a carga eléctrica e a grandeza do ultramícron.

Wiegner admite, pois, que o complexo coloidal inorgânico do solo é o gel aluminosilícico obtido pela floculação simultânea dos soles electropositivo de hidróxido de alumínio e electronegativo de ácido silícico, segundo o esquema:

$$\overbrace{Al(OH)_3^{\cdot\cdot}}^{+} + \overbrace{{}_mSiO_{2.}{}_nH_2O}^{-} = \overbrace{Al(OH)_{3.}{}_mSiO_{2.}{}_nH_2O}$$

sol positivo — *sol* negativo — gel neutro

SANTE MATTSON (1930, 1931) desenvolveu consideràvelmente a idéia dos precipitados isoeléctricos; considera as argilas coloidais do solo sais anfotéricos de ácidos fracos (silícico), provenientes da mútua precipitação, próximo do ponto isoeléctrico, de soles electropositivos (basoides) e electronegativos (acidoides).

A hipótese da argila substância amorfa de composição variável não foi, porém, aceita por grande número de investigadores; destacam-se como pioneiros da hipótese, hoje absolutamente comprovada, da argila substância de composição determinada, MARSHALL, BRADFIELD, JENNY, etc. (L. BRAMÃO). Grandemente se esforçaram por o demonstrar, emitindo teorias sôbre a formação e composição dos coloides inorgânicos do solo, muitos investigadores do U. S. Bureau of Chemistry and Soils, nomeadamente ANDERSON e BYERS (1931), BROWN e BYERS (1932), BYERS, ALEXANDER e HOLMES (1935), etc. Graças às investigações dêstes cientistas não se ignorava a composição química do material coloidal dos solos, nem tão pouco o modo como se repercute essa composição no comportamento dos solos.

Não ofereciam, porém, os métodos químicos de investigação

das argilas as disponibilidades necessárias para um completo conhecimento do material em estudo.

Na investigação da estrutura das argilas foi alcançado grande progresso a partir de 1930, com a introdução do método dos raios X, por HENDRICKS e FRY, KELLEY, DORE e BROWN, ROSS e, também, por HOFFMANN, ENDELL e WILM (K. ENDELL, 1937), os quais provaram não só que a argila coloidal dos solos apresenta estrutura cristalina, mas também que não é uma substância simples, i. é, constituída quando pura, ùnicamente pelo kaolino, mas sim uma substância proveniente da associação de vários minerais — os minerais da argila — em proporções diferentes conforme o Grande Grupo de Solos a que pertence.

Para esclarecimento do assunto muito contribuíram trabalhos recentes de HENDRICKS e ALEXANDER (1939), KELLEY, DORE, WOODFORD e BROWN (1939), e ainda os de EDELMAN, VAN BAREN, FAVEJEE e HARDON (L. BRAMÃO, 1939).

Na identificação dos minerais das argilas são de relevante importância os métodos dos raios X e os de análise térmica (nas formas simples e diferencial); os métodos químicos e ópticos, conquanto possam ministrar conhecimentos interessantes, não atingem o relêvo daqueles.

* * *

Antes de entrarmos na enumeração e estudo dos minerais da argila não são destituídas de interêsse algumas considerações sôbre (a) a sua estrutura cristalina e (b) alterações que na sua composição química se podem dar.

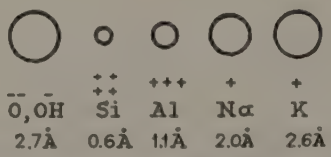


Fig. 1. — Dimensões relativas de alguns iões (segundo KELLEY)

(a) Segundo BRAGG, GOLDSCHMIDT, PAULING, GRUNER e outros (KELLEY, 1936; ALBAREDA) a estrutura dos aluminosilicatos apresenta tetraedros elementares (fig. 2) cujos vértices são ocupados por quatro iões O″ deixando entre si um interstício que é ocupado por um ião $Si^{\cdots\cdot}$ ou por um ião $Al^{\cdots}$, ou então, por unidades (fig. 2)

em que o ião $Al^{\cdots}$, é rodeado por seis iões O'' ou OH' ocupando os vértices dum octaedro. As dimensões (fig. 1) incomparàvelmente maiores do ião O'' em relação às dos iões $Si^{\cdots\cdot}$ e $Al^{\cdots}$ facilitam esta disposição.

Estas unidades estruturais podem estar combinadas em retículos a três dimensões ou formando lamelas.

Fig. 2. — Silício em coordenação tetraédrica (à esquerda) e alumínio em coordenação octaédrica (segundo BAVER)

Segundo PAULING, MARSHALL, GRUNER, etc. (POLYNOV, ENDELL), os microcristais dos minerais da argila são constituídos por *células* formadas de lamelas silícicas e alumínicas aderentes, com a composição elementar, respectivamente: $Si_2O_3(OH)_2$ e $Al_2(OH)_6$. BAVER

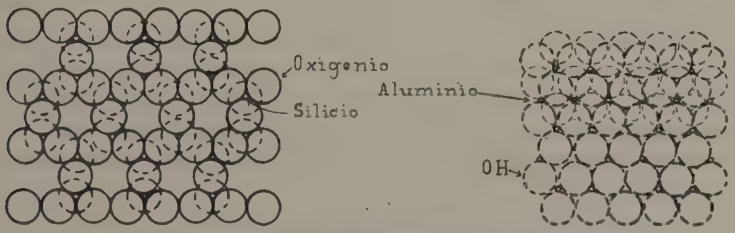


Fig. 3. — Esquemas das estruturas das lamelas silícica e alumínica (Segundo BAVER)

(1940) representa esquemàticamente a estrutura destas lamelas do modo como reproduzimos na fig. 3.

A junção de uma lâmina $Si_2O_3(OH)_2$ com uma $Al_2(OH)_6$ gera a haloïsite

$$O_5.Si_2(OH)_2.Al_2(OH)_6 \text{ ou } Al_2O_5.2SiO_2.4H_2O$$

Se houver libertação de duas moléculas de água, as duas lâminas serão ligadas por O_2 segundo:

$$O_3Si_2.O_2.Al_2(OH)_4 \text{ ou } Al_2O_5.2SiO_2.2H_2O$$

fórmulas que correspondem à kaolinite. Nesta as lâminas aderem fortemente pela acção de cargas eléctricas de sinal contrário; os átomos de silício ligam-se entre si por átomos de oxigénio formando uma rêde hexagonal a duas dimensões, e as suas quartas valências ligam-se, superiormente, por meio de átomos de oxigénio, a uma rêde também bidimensional, de moléculas de hidróxido de alumínio — $(OH)_3.Al_2.(OH)_3$. Forma-se assim um conjunto de planos dispostos paralelamente.

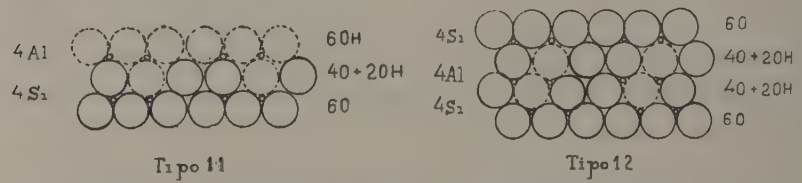


Fig. 4. — Esquemas das estruturas da kaolinite (à esquerda) e da montmorillonite (segundo BAVER)

Nos minerais do grupo da montmorillonite as *células* do microcristal são constituídas por três lâminas: as duas externas com a composição $Si_2O_3(OH)_2$ e a interna com a composição $Al_2(OH)_6$.

Refere BAVER dois tipos de estrutura cristalina nos minerais da argila: o tipo 1:1, uma lâmina silícica para uma alumínica (minerais do grupo do kaolino) e o tipo 2:1, duas lâminas silícicas para uma alumínica (minerais dos grupos da montmorillonite e das micas hidratadas); representa êstes dois tipos de estrutura pelos esquemas da fig. 4.

Os esquemas propostos por HOFFMANN, ENDELL e WILM, das estruturas da montmorillonite e da kaolinite estão representados na fig. 5 (K. ENDELL).

O espaçamento entre as lâminas dos cristais da montmorillonite é bastante maior que no caso da kaolinite, e, como a fôrça de atracção entre dois corpos electrizados varia na razão inversa do quadrado da sua distância, lògicamente se depreende que a aderência entre as lâminas é muito menor nos minerais do grupo da montmorillonite. Isto explica-nos satisfatòriamente as grandes capacidade total de troca e facilidade de entumescimento das montmorillonites. De facto as lâminas, dada a sua leve aderência, podem afastar-se suficientemente para darem lugar à penetração de iões e moléculas de água. HOFFMANN, ENDELL e WILM (P. URBAIN) verificaram

que o espaçamento nos cristais de montmorillonite passa de 19.6 a 9.8 Å quando o conteúdo em água decresce de 50 a 5 %.

Esta estrutura particular das argilas dos solos em camadas de área, sob o ponto de vista teórico, imensamente grande, confere-lhes uma enorme superfície de interacção, o que justifica o facto dos coloides do solo apresentarem as propriedades das substâncias no estado coloidal, em grau mais elevado que o usual.

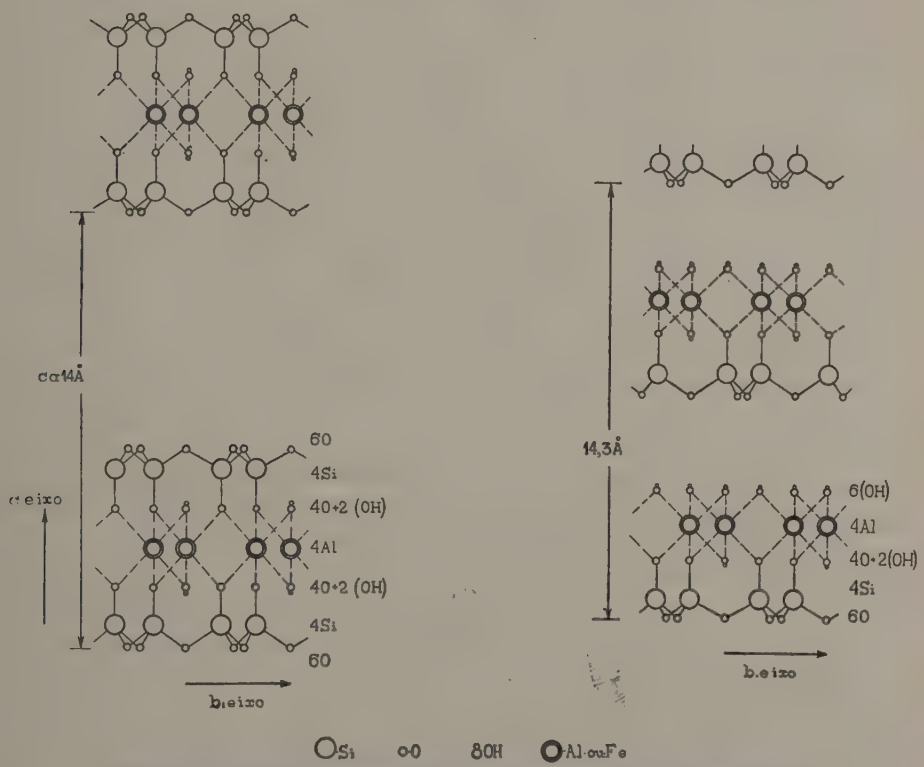


Fig. 5. — Esquemas representativos das estruturas da montmorillonite (à esquerda) e da kaolinite (segundo U. HOFFMANN, D. WILM e K. ENDELL)

(b) Um outro assunto que muito interessa considerar e que facilita o estudo dos minerais da argila é o que se refere a substituïções isomorfas, i. é, a substituïções dum elemento por outro. Devem-se a MAUGIN (HENDRICKS e ALEXANDER, 1939) trabalhos interessantes, a êste respeito. Para melhor esclarecimento da questão

tomemos, como exemplo, a moscovite, a que HENDRICKS e ALEXANDER atribuem a fórmula ideal (1) seguinte:

$$K\,[Al_2]\,[Al\,Si_3]\,O_{10}\,(OH)_2 \text{ ou } 1\,2\,(K_2O.3Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O)$$

As substituïções isomorfas são regidas pelas dimensões dos iões e não pela sua analogia química. Assim, na moscovite, o ião potássio pode ser substituído, em determinadas condições, pelo sodião, um pouco mais pequeno, mas nunca pelo litião, bastante mais pequeno; o Al do primeiro colchete tem coordenação 6, podendo ser substituído por $Ti^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ e $Li^{\cdot\cdot\cdot}$, cujas dimensões são aproximadamente iguais às dêle.

No decurso destas substituïções mantém-se a neutralidade eléctrica; assim, $[Al_2^{\cdot\cdot\cdot}]$ pode ser substituído por $[Mg^{\cdot\cdot}]$. O Si do segundo colchete, de coordenação tetraédrica, pode apenas ser substituído pelo Al. Segundo MARSHALL, pode o $Si^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ser substituído pelo $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ devendo com êste incoporar-se, afim de se manter a neutralidade eléctrica, um átomo de K ou de Na, ou $^1/_2$ átomo de Ca ou de Mg.

São viáveis substituïções do tipo K, Si $\rightleftarrows$ Ca, Al. O O'' pode muitas vezes ser substituído pelo OH' e êste pelo F'.

O estudo destas substituïções, dum alcance grandíssimo, é tanto mais importante quanto é certo que elas se reflectem consideràvelmente nas apreciações feitas a partir das razões moleculares do tipo SiO_2 / R_2O_3 (HENDRICKS e ALEXANDER).

Os minerais da argila

Podemos repartir por cinco grupos os minerais da argila:

a) *Grupo do kaolino* — Segundo HENDRICKS e ALEXANDER a composição dos minerais dêste grupo pode exprimir-se pela fórmula ideal:

$$[Al_2]\,[Si_2]\,O_5\,(OH)_4 \text{ ou } Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$$

considerando as quatro variedades polimórficas seguintes: kaolinite, nacrite, dickite e haloïsite.

Nestes minerais apenas se podem dar mútuas substituïções

(1) Fórmula ideal é, neste caso, a fórmula química que serve de base ao estudo das substituïções isomorfas. Os colchetes encerram grupos de átomos que ocupam posições semelhantes na rêde cristalina.

entre o Al e o Si nas posições [Si_2] com repercussões nos valores da razão SiO_2/R_2O_3.

EDELMAN (L. BRAMÃO, 1939) refere, além das variedades apontadas, a anauxite e a metahaloïsite. A anauxite é por êste cientista considerada uma kaolinite mais rica em SiO_2, e por HENDRICKS, uma kaolinite com a micela insuficientemente desenvolvida por causa da deficiência em Al, hipótese confirmada pelo facto de, em determinadas condições, poder a micela coloidal hidrolisar-se originando um produto deficiente em Al.

Apenas a kaolinite e a haloïsite se têm encontrado nos coloides do solo, sendo a nacrite e a dickite de origem hidrotérmica.

HENDRICKS e ALEXANDER referem ainda, como relacionado com a kaolinite, o mineral haloïsite hidratada, à qual atribuem a fórmula $Al_2O_3 . 2SiO_2 . 4H_2O$, que é, segundo EDELMAN e outros, a haloïsite.

Os minerais dêste grupo dominam nas argilas dos solos sujeitos a condições de intensa pluviosidade. São os minerais característicos dos solos vermelhos.

A sua fraca capacidade total de troca confere aos solos em que predominam fácil esgotamento e, por outro lado, vantajosa reacção às adubações.

b) *Grupo da montmorillonite* — A VON ENGELHARDT, HOFFMANN, BILKE e NAGELSCHMIDT (HENDRICKS e ALEXANDER, 1939) devem-se interessantes trabalhos a respeito dêstes minerais.

A êste grupo pertencem, além da montmorillonite, a nontronite e a beidellite; nêle inclui BAVER também as micas hidratadas e a pirofilite.

HENDRICKS e ALEXANDER atribuem à montmorillonite a fórmula ideal:

$$[Al_2][Si_4]O_{10}(OH)_2 . xH_2O \text{ ou } Al_2O_3 . 4SiO_2 . H_2O + xH_2O$$

Supõem a nontronite proveniente da montmorillonite pela substituïção isomorfa de [Al_2] por [Fe_2], atribuindo-lhe a fórmula:

$$Fe_2Si_4O_{10}(OH)_2 . xH_2O$$

Da substituïção isomorfa do Si em coordenação tetraédrica pelo Al e da do O pelo OH, resulta, segundo os mesmos autores, a beidellite, cuja fórmula consideram ser:

$$[Al_2][AlSi_3]O_9(OH)_3 . xH_2O$$

Segundo BRAJNIKOV e AFANASIEV (P. URBAIN), que confirmam a existência duma *série beidellite — nontronite*, as nontronites podem derivar de beidellites ferríferas por transições insensíveis.

O Ca, em quantidade inferior à do Mg, está presente como base de troca, exteriormente, porém, à estrutura cristalina, como parte essencial da qual se não pode considerar (HENDRICKS e ALEXANDER).

A bentonite, em desarmonia com o que se tem suposto, conquanto de propriedades análogas às da montmorillonite, não deve com esta confundir-se; é um produto vulcânico e não de formação pedológica como a montmorillonite (HENDRICKS, ALEXANDER; L. BRAMÃO).

Os minerais dêste grupo apresentam elevada capacidade total de troca; daqui o imprimirem aos solos em que dominam, solos das regiões temperadas, propriedades agronómicas desejáveis, tornando-os dificilmente esgotáveis, mas de má reacção às adubações (K. ENDELL e MARSHALL).

c) *Grupo das micas hidratadas* — Êstes minerais foram primeiro reconhecidos como constituintes dos coloides do solo por HENDRICKS e FRY sob a designação de *bentonites ordovicianas*, têrmo que já havia sido usado por ROSS e SHANNON. Foram também investigados por GRIM, BRAY e BRADLEY sob a designação de *illite* e por HOFFMANN, ENDELL e WILM sob a de *glimmerton* (HENDRICKS e ALEXANDER, 1939).

Segundo investigações de DENISON, FRY e GILE (HENDRICKS e ALEXANDER, 1939) relativas à alteração da biotite e da moscovite, podemos considerar os minerais dêste grupo como produtos de transição na meteorização dessas micas; são menos ricos do que estas em K, Fe e Mg mas de maior teor em Al e água, diferenças que justificam a designação de micas hidratadas.

Da alteração da moscovite e da biotite, sendo bastante mais fácil a da biotite, provém a libertação de potássio em forma assimilável pelas plantas, facto grandemente importante sob o ponto de vista agronómico.

d) *Grupo da sílica e do quartzo* (L. BRAMÃO, 1939) — A sílica e o quartzo encontram-se geralmente na constituïção das argilas, dependendo a sua percentagem, em geral muito baixa, do limite superior do diâmetro das partículas coloidais extraídas.

e) *Grupo constituído por minerais acessórios* — São de possível ocorrência, além dos já mencionados, outros minerais, como

hematite e goetite, minerais de titânio, diasporo, gibsite, calcite, certos minerais contendo fósforo, etc.

A dominância, nas argilas de alguns solos, de minerais de ferro confere-lhes a possibilidade de fixarem fortemente compostos fosfatados, motivo pelo qual êstes solos são deficientes em ácido fosfórico útil para as plantas (K. ENDELL).

II — AS ARGILAS DOS SOLOS ALMOSTER E ALBERGARIA

DESCRIÇÃO SUMÁRIA DO CLIMA, VEGETAÇÃO E MATERIAL LITOLÓGICO

A região de Almoster, em que se encontram os solos franco-argiloso Almoster e argiloso Albergaria, situada a Noroeste da cidade de Santarém, pode climàticamente caracterizar-se por um período chuvoso, de Novembro a Março, de temperaturas mais baixas, com queda pluviométrica excedendo nitidamente a evaporação e por um outro período, de Maio a Setembro, em que a temperatura atinge os valores mais elevados e a evaporação ultrapassa a queda pluviométrica. A queda pluviométrica média anual é de 661 mm. e a evaporação média anual, de 762 mm., superior, pois, à queda pluviométrica; a temperatura média anual é de 16° C. e a umidade relativa (valor médio anual), de 78,5 % (F. SACRAMENTO MARQUES).

A vegetação natural característica dêstes dois solos, naqueles locais onde, pelo menos aparentemente, não chegou ainda a acção do homem, é constituída em ambos os casos pelo carrasco, *Quercus coccifera*, aroeira, *Pistacia lentiscus*, e tojo, *Ulex spp.*

Sob o ponto de vista geológico dominam a região de Almoster as formações do Miocénio lacustre, sendo diferentes as rochas-mãis que constituem o *substractum* dos solos em estudo: o calcário duro no caso do franco-argiloso Almoster e o brando no do argiloso Albergaria.

Êstes solos correspondem às cotas mais elevadas da região e as suas condições de drenagem não apresentam diferenças sensíveis porquanto se no caso da série Albergaria a própria natureza pulverulenta da rocha justifica drenagem fácil, esta assume na série Almoster aspecto idêntico, dada a existência de calcário duro,

mas descontínuo, permitindo o escoamento da água pelas numerosas fendas que nêle subsistem.

DESCRIÇÃO DO PERFIL DOS SOLOS

Procurou-se a obtenção dos perfis mais característicos das duas séries mencionadas e com todo o aspecto de virgens, i. é, não modificados ainda pela acção agropédica.

A escôlha e colheita do material foram efectuadas por Mateus Nunes e F. Sacramento Marques, em serviço no Departamento de Solos da Estação Agronómica Nacional, que elaboraram a seguinte descrição dos perfis:

Franco-argiloso Almoster

A — 0 a 20 cm., constituído por terra franco-argilosa, de côr castanho-avermelhada com tom escuro devido à presença de matéria orgânica; poroso e firme no estado normal de umidade; boa penetração das raízes.

As partículas texturais formam grânulos arredondados e angulares, de 1 a 3 mm., resistentes e bem desenvolvidos, correspondendo a uma fôrça atractiva das partículas texturais maior do que a das unidades estruturais; estas encontram-se, quando o terreno sêco, sôltas à superfície.

Fragmentos de carbonato de cálcio, brancos, pequenos e de forma arredondada.

Reacção nula ao ácido clorídrico; pH 6.3.

B — 20 a 35 cm., coloração vermelha, distinta da da camada superior; bastante compacto e denso.

Agregados estruturais mais nítidos e de maiores dimensões.

Não faz efervescência com o ácido clorídrico; pH 6.5.

C — 35 cm. (?), bruscamense calcário duro, acinzentado. Quando sôbre êle se deita ácido clorídrico, nota-se um cheiro a ácido sulfídrico, prova da existência de sulfuretos.

A parte superior dêstes blocos encontra-se mais ou menos meteorizada, com muitas anfractuosidades cheias de terra acastanhada.

Argiloso Albergaria

A — 0 a 20 cm., argiloso, castanho-avermelhado.
Forma torrões que se dividem fàcilmente nos seus agregados estruturais, quando um pouco umedecidos; êstes, quando sêcos, encontram-se soltos à superfície; outros se desprendem fàcilmente pelo contacto, iguais aos anteriores, de 3 mm. de diâmetro, pouco mais ou menos, bastante resistentes (granular).
Cavernoso, mas firme quando sêco.
Fragmentos de carbonato de cálcio bastante meteorizados.
Reacção ao ácido clorídrico muito fraca; pH 7.

B — 20 a 50/55 cm., vermelho, mais argiloso que o superior sucedendo-lhe claramente (acumulação de argila e óxido de ferro).
Agregados estruturais com formas e características iguais às dos do horizonte superficial, mas de dimensões à volta de 5 mm. (granular grosseira); êstes agregados também se separam por si quando expostos.
Compacto quando sêco.
Sem reacção ao ácido clorídrico; pH 6.5.

C — 55 (?), calcário branco ou branco-amarelado, friável, de aspecto estratificado com capas endurecidas na separação dos estratos.

Há casos, conquanto raros, em que a passagem do horizonte B para o horizonte C se faz mediante um horizonte de transição, vermelho menos intenso, resultado da mistura com o calcário branco proveniente do material originário.

A composição mecânica, determinada pelo método descrito por L. BRAMÃO (1938), em uso no Departamento de Solos da Estação Agronómica Nacional, em que se empregaram, excepto no caso do horizonte C, a soda cáustica e o oxalato de sódio como dispersantes, vem expressa no Quadro I.

QUADRO I — COMPOSIÇÃO MECÂNICA

Séries	Amostras	Horizontes	Areia grossa	Areia fina	Limo	Argila
Almoster	268	A	3.40	38.75	28.56	29.29
»	269	B	1.775	19.78	17.74	60.70
Albergaria	297	A	10.05	17.30	39.32	33.32
»	298	B	2.96	12.79	24.50	59.75
»	299	C	14.00	19.43	46.70	19.86

OS MÉTODOS USADOS E RESULTADOS OBTIDOS NO ESTUDO DA FRACÇÃO COLOIDAL

A fracção coloidal foi extraída pelo método designado de *Missouri*, de Bradfield, usado e descrito por L. BRAMÃO (1936).

Junta-se à amostra do solo cêrca de cinco vezes o seu pêso de água destilada; adiciona-se carbonato de sódio em proporção conveniente e submete-se a mistura à forte acção de um agitador eléctrico, durante o tempo tido como necessário para completa dispersão; o material mantém-se em repouso o número de dias suficiente (cêrca de uma semana) para que só fiquem em suspensão partículas coloidais. A suspensão é depois sifonada para uma supercentrífuga a 30.000 rotações por minuto. O material coloidal extraído nesta primeira supercentrifugação foi floculado pelo ácido clorídrico e de novo supercentrifugado; o material obtido na segunda supercentrifugação é o material sôbre que se opera após ulterior e adequada preparação.

Em harmonia com as possibilidades de que dispúnhamos elaborámos o estudo do comportamento do material coloidal dos horizontes A e B à desidratação e à neutralização. Inserimos òbviamente algumas considerações relativas a curvas de desidratação e de neutralização.

1) *Curvas de desidratação*

É do conhecimento geral que determinada superfície sêca, exposta a uma atmosfera úmida, absorve moléculas de água até

atingir o equilíbrio com a tensão do vapor do meio ambiente. Submetendo, por outro lado, a graduais acréscimos de temperatura, sob tensão do vapor constante, determinada superfície úmida, esta desidrata-se e tanto mais pronunciadamente quanto maior fôr a variação térmica.

Pode, então, asseverar-se que a perda em pêso, por desidratação, é função das duas variáveis: temperatura e tensão do vapor.

Quando, mantendo fixa a tensão do vapor, se faz variar progressivamente a temperatura de certa substância até atingir, para cada temperatura, pêso constante, podemos traçar as curvas correspondentes aos pontos que têm por ordenadas as percentagens de desidratação e por abcissas os valores da temperatura; as curvas assim obtidas denominam-se *curvas de desidratação.*

Minerais diversos quando submetidos desta forma à desidratação comportam-se diferentemente. O estudo dêsse comportamento pode fazer-se pelas curvas referidas, nas quais se exibem as alterações que o material sofre no decurso da variação térmica; da subseqüente comparação das curvas tiram-se conclusões interessantes. Assim, certos minerais reagem, por desidratação, à aludida variação térmica de modo assaz singular; qualquer mistura dêsses minerais reflecte através da sua curva de desidratação essas mesmas particularidades.

Vemos, pois, das considerações precedentes, quão grande é o valor relativo dêste processo quando aplicado à identificação dos minerais das argilas: a curva de desidratação destas mostra certamente indício das características dos minerais que nelas subsistem, conferindo-nos a possibilidade de nos pronunciarmos sôbre a sua composição mineralógica.

KELLEY, JENNY e BROWN (1939), consideram a água que se liberta a temperaturas inferiores a 400° C. — *água adsorvida* — e a que se liberta a temperaturas superiores — *água de constituïção (crystal lattice water);* dentre a água adsorvida distinguem ainda a *planar water* da *broken bond water,* consoante a estrutura cristalina dos minerais apresenta *planos Si-O-Si,* camadas de seis tetraedros ligados (caso das bentonites e da beidellite) ou por sistemas de tetraedros não formando planos (feldspatos, quartzo, zeolitos). Neste seu interessante trabalho, publicado em 1936, em que comparam os resultados obtidos de minerais de estrutura conhecida com os correspondentes a quarenta coloides de solos diferentes, já êstes

cientistas haviam concluído a natureza cristalina dos coloides do solo. Vejamos agora algumas conclusões obtidas pela aplicação dêste método ao estudo de alguns minerais da argila.

A kaolinite apresenta-nos um tipo bem característico de curva de desidratação: sofre uma perda em pêso assaz suave até cêrca de 400° C., sendo então afectada por uma forte desidratação até 500-550° C., desidratação que cresce, a partir desta temperatura, apenas gradualmente.

Submetemos a êste estudo três kaolinos (fig. 6), dois dos quais, de Senhora da Hora (Pôrto) e de Barrozelas (1), bons exemplares e o outro, de Leiria, rico em matéria orgânica, pelo que apresenta desidratações mais intensas até 400°; êste acusa uma desidratação brusca entre 400 e 500° menos característica do que a dos outros dois.

Segundo ROSS e KERR (1930), a maior parte da água é expulsa entre 390°-450° e 525°, havendo outra desidratação muito menos pronunciada, a 700-750°. Êstes autores comparam as curvas de desidratação dos minerais da argila pertencentes ao grupo do kaolino, notando grande analogia entre a anauxite e a kaolinite; a inflexão foi obtida na dickite entre 510° e 575° e, nas duas nacrites examinadas, respectivamente a 470° e a 550°; nestas verificam um segundo ponto de inflexão a 675°, bom elemento de caracterização.

Quanto à haloïsite, determinaram HOFFMANN, ENDELL e WILM (P. URBAIN) uma perda de 5 % do seu pêso entre a temperatura ordinária e 100°, mantendo-se depois o seu teor em água igual a 20 % do pêso inicial da amostra até cêrca de 420°, temperatura a que registaram uma desidratação brusca, passando o teor em água, a 500°, para 10 %; notaram, pois, diferença em relação à kaolinite.

A montmorillonite apresenta uma curva inteiramente diferente: há uma pronunciada desidratação a temperaturas inferiores a 150°-200°, verificando-se, acima de 400°, um ponto de inflexão, prova nítida da presença de água de constituïção.

A montmorillonite que estudámos e cujas curvas apresentamos na fig. 7, manifestava uns fragmentos rosados e outros brancos,

(1) Os kaolinos de Senhora da Hora e de Barrozelas, bem como a montmorillonite, foram-nos gentilmente cedidos pela Excelentíssima Senhora Professora Dr.ª D. Judite dos Santos Pereira.

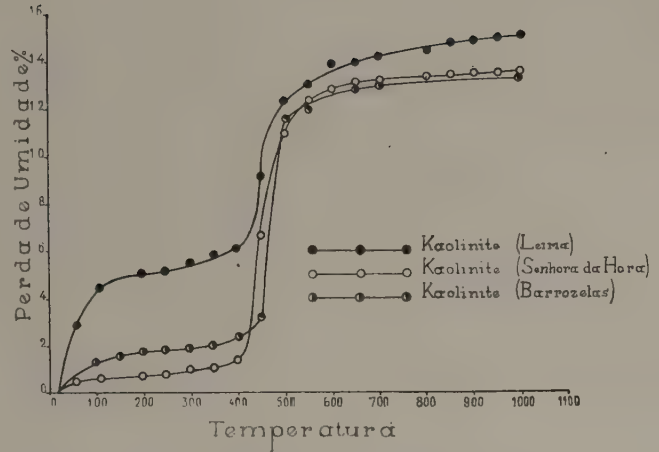


Fig. 6. — Curvas de desidratação de algumas kaolinites

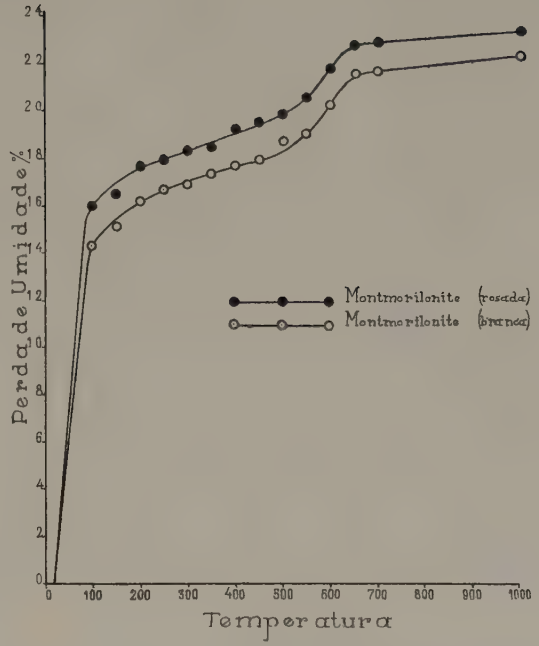


Fig. 7. — Curvas de desidratação da montmorillonite

motivo pelo qual distinguimos entre montmorillonite branca e montmorillonite rosada.

LAPPARENT (P. URBAIN) verificou para êste mineral uma perda de 12 % do seu pêso entre a temperatura ordinária e 220°; a partir desta temperatura continua a perder lentamente água até 500°, temperatura à qual se começa a escapar a água de constituïção, apenas 5 a 6 % do total.

GRIM, BRAY e BRADLEY (NAGELSCHMIDT, 1939) obtiveram uma curva de desidratação (fig. 8) para uma *illite*. Neste caso manifesta-se uma desidratação até 300-350° muito mais pronunciada do que na kaolinite; entre 350 e 400° dá-se uma desidratação brusca mas

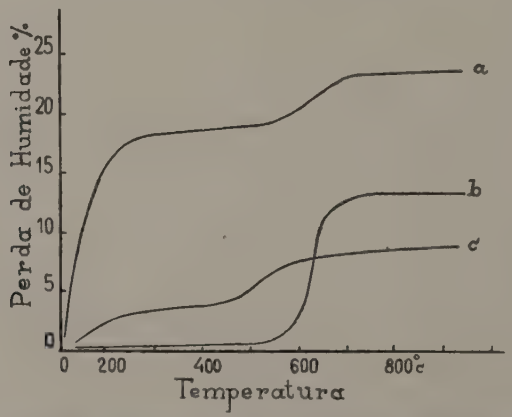


Fig. 8. — Curvas de desidratação: duma bentonite saturada de cálcio (a); da kaolinite, obtida por ROSS e KERR (b); de illite, obtida por GRIM, BRAY e BRADLEY (c) (segundo NAGELSCHMIDT).

bastante menos intensa do que nesse mineral, sendo, no ramo correspondente a temperaturas superiores a 500°, semelhante à montmorillonite.

Nota-se no caso dos kaolinos um predomínio da água de constituïção sôbre a água adsorvida, ao passo que na montmorillonite é esta que prevalece; daqui a possibilidade de admitirmos que as argilas montmoriloníticas cedem mais fàcilmente água às plantas que as kaolínicas.

A identificação dos minerais das argilas dos solos tem um elevado significado não só pelas preciosas informações prestadas à

agricultura, conforme já referimos quando do estudo dos minerais da argila, mas também pela grande cooperação cedida à classificação pedológica; não se restringe, porém, sòmente a isto a sua importância tècnico-económica, repercute-se também enormemente nas indústrias cerâmica e dos cimentos e, ainda, na apreciação da estabilidade dos solos como base de construção (K. ENDELL).

A parte do material coloidal destinada à elaboração das curvas de desidratação foi saturada de cálcio afim de se eliminarem possíveis variações devidas ao efeito da hidratação do ião adsorvido; tomaram-se em seguida amostras, em duplicado, de cêrca de 1 gr. de coloide assim preparado e submetêmo-las a temperaturas de 60° a 800° C. até, para cada temperatura, ser atingido pêso constante.

Os resultados obtidos vêm expressos gràficamente pelas curvas das figs. 11 e 12.

2) *Curvas de neutralização*

Sempre que se pretende estudar o carácter de determinado material ácido e saber como êste se comporta no decurso duma neutralização podemos recorrer às *curvas de neutralização ou de titulação*, cujos pontos têm por ordenadas os valores do pH e por abcissas as quantidades de alcali adicionadas.

Neutralizando um ácido fraco e um ácido forte por uma base forte, hidróxido de sódio, por exemplo, obtêm-se curvas diferentes (fig. 9). No caso do ácido forte, podemos verificar na curva a existência dum ramo quási paralelo ao eixo das abcissas até à proximidade do ponto correspondente a 25 c. c. de soda, não há, pois, quási variação de pH em conseqüência do grau de dissociação elevado do ácido; atingido o ponto referido, o valor do pH sofre uma variação brusca, correspondente na curva a um ramo vertical, com uma inflexão — *ponto de equivalência química* — a cêrca de pH 7. Pelo que respeita a ácidos fracos, sofrem de início uma variação no valor do pH que se reflecte na curva por um certo declive, notando-se depois, antes ainda de ser atingido o ponto de abcissa cêrca de 25 c. c. de soda, em virtude da acção *tampão* exercida pelo sal que se forma, uma mudança quási insensível do valor da concentração hidrogeniónica, representada por um trôço quási paralelo ao eixo das abcissas; após êsse ponto, há uma

subida brusca do pH, mostrada na curva por um ramo vertical bastante menos pronunciado do que no caso dos ácidos fortes; o *ponto de equivalência química* depende, neste caso, do grau de hidrólise do sal formado no decurso da neutralização, correspondendo, portanto, a um pH superior a 7.

Outro caso digno de interêsse é o que se relaciona com os ácidos poliácidos. Êstes apresentam dois ou mais estágios no

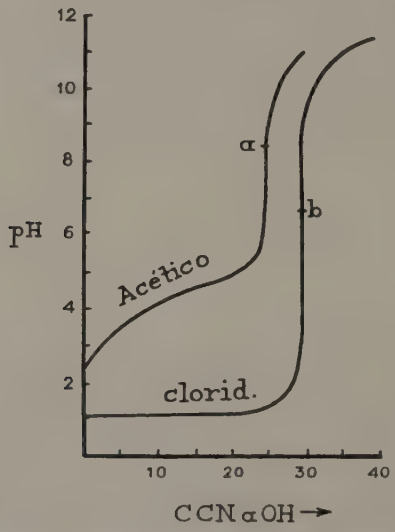


Fig. 9. — Curvas de neutralização dos ácidos acético e clorídrico pela soda em concentração equivalente (H. S. TAYLOR)

desenvolvimento da sua dissociação que representam a tendência para cada um dos átomos de hidrogénio básico se ionizar; a cada um dêsses estágios correspondem constantes de equilíbrio diferentes, mas características, e, por conseguinte, curvas de titulação do tipo da do ácido crómico (fig. 10).

O carácter acídico do material coloidal dos solos isento de bases, deve variar com a grau de maturação dos solos respectivos porquanto, à medida que se acentua a acção meteorizante, vão os coloides sofrendo gradual alteração. A sua natureza ácida e anfotérica deduzida das curvas em questão representa, pois, um elemento informativo de grande importância.

O complexo ácido, resultante da hidrólise dos materiais

originários, comporta-se como um ácido que se vai tornando tanto mais fraco quanto mais progride a sua alteração pela acção dos agentes naturais. Isto tem, sob o ponto de vista agronómico, um elevado significado, pois, êsse *ácido coloidal* adsorve de início bases assimiláveis, constituindo um sistema de reserva nutritiva em equilíbrio com a solução do solo; à medida, porém, que se vai tornando mais fraco e que é maior a quantidade de sesquióxidos com êle misturados, passa a exercer um efeito detrimental sôbre a fertilidade do solo em virtude não só da sua inferior capacidade

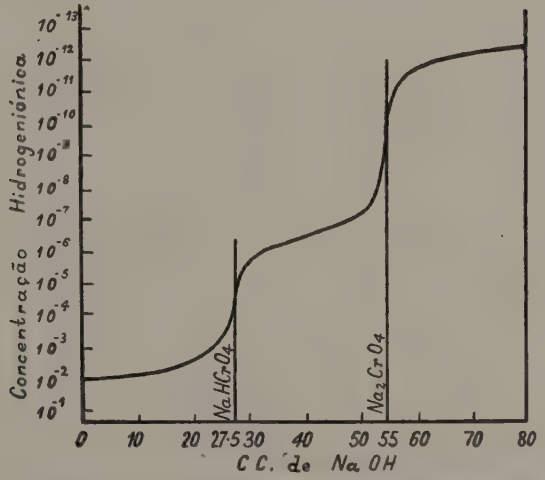


Fig. 10 — Curva de neutralização de 100 cc. de ácido crómico 0.02475 M. pela soda 0.090 N. a 18.º, usando o eléctrodo de hidrogénio (H. Britton)

de troca, como também do poder de fixação do fósforo assimilável e outros iões, adicionados como fertilizantes, pelos minerais de ferro (ANDERSON e BYERS, 1936; K. ENDELL, 1937).

Segundo ANDERSON e BYERS, exceptuando os solos Podzol, a fertilidade dum solo varia com a capacidade de troca dos coloides. Quando êste valor é superior a 0.45 meq./gr. de coloide, o solo apresenta a quantidade de bases suficiente, dependendo a sua fertilidade apenas das disponibilidades em água; à medida que êsse valor diminui, indício de lavagem e conseqüente arrastamento de bases, decresce a fertilidade, sendo necessárias aplicações de adubos quando se torna inferior a 0.2 meq./gr.

As curvas de titulação podem ainda elucidar-nos sôbre o poder *tampão* de determinado material. Segundo KUCHINSKII (ANDERSON e BYERS, 1936) os horizontes de iluviação apresentam capacidade *tampão* mais elevada do que os de eluviação; isentar-se um solo de argila corresponde a anular-se o seu poder *tampão*. MYERS e GILLINGAN (ANDERSON e BYERS, 1936) contestam um tanto esta opinião, visto a capacidade *tampão* da matéria orgânica ser geralmente muito mais elevada do que a da argila.

Foi já demonstrado por vários investigadores que os coloides do solo se comportam como ácidos fracos quando neutralizados por bases fortes (L. BRAMÃO, 1939).

ANDERSON e BYERS, procurando relacionar as curvas de titulação do material coloidal, isento de bases, extraído de solos correspondentes aos Grandes Grupos, com as características morfológicas, obtiveram curvas variáveis consoante o Grande Grupo.

No estudo comparativo que elaboraram, fundamentaram-se: (a) no valor da concentração hidrogeniónica inicial do material electrodialisado, (b) no número de miliequivalentes de álcali necessário para levar a pH 7 a concentração hidrogeniónica do material e (c) na variação do pH correspondente a alterações bruscas.

(a) O valor do pH inicial fornece indicações claras sôbre o carácter do material coloidal electrodialisado. Segundo constatações de ANDERSON e BYERS valores mínimos do pH inicial correspondem a materiais em que a razão SiO_2/R_2O_3 é elevada, e valores máximos, a materiais de baixa razão SiO_2 R_2O_3. O *ácido coloidal* do solo torna-se, pois, tanto mais fraco quanto mais se acentuam a hidrólise e a lavagem do material; assim, aos coloides dos solos lateríticos correspondem valores do pH inicial mais altos do que os relativos aos do tipo Tchernozem, por exemplo; sendo nos solos dos tipos intermédios, Gray-Brown-Podzolic e Podzol, muito variáveis.

Os coloides orgânicos apresentam valores também muito baixos da máxima concentração hidrogeniónica.

(b) A quantidade de álcali necessária para levar o material a pH 7 é um dos critérios de maior interêsse nos estudos da neutralização do material coloidal dos solos. Constitui uma medida aproximada da capacidade total de troca do material. Segundo ANDERSON e BYERS êste valor é nos coloides dum solo Pedocal igual a cêrca de 0.55 meq. gr. de coloide, nos do Prairie um pouco inferior a

0.5 meq./gr., nos do Gray-Brown-Podzolic varia entre cêrca de 0.5 meq./gr. e 0.2 meq./gr. e nos dos solos lateríticos é inferior a 0.2 meq./gr. Nos solos Podzol êste valor é muito variável; o carácter do seu material coloidal inorgânico varia de perfil para perfil e, no mesmo perfil, de horizonte para horizonte, sendo de menor valor no horizonte B.

(c) Os tipos das curvas obtidas representam talvez o factor de informação mais característico de certo perfil.

No caso dos coloides de elevada razão SiO_2/R_2O_3 a curva de titulação denuncia lenta variação do pH até um ponto compreendido entre pH 6 e pH 8, sofrendo depois acréscimos mais acentuados para iguais adições de álcali; êste tipo de curva sugere a dum ácido fraco por uma base forte.

No caso dos coloides de baixa razão SiO_2/R_2O_3 o pH sofre acentuada variação até cêrca de pH 8, seguindo-se variação muito ligeira; esta curva não corresponde a nenhum tipo determinado.

As curvas dos coloides dos solos Podzol não correspondem também a nenhum tipo definido; apresentam, no entanto, um característico indício de poder *tampão* na região alcalina. Sugerem ANDERSON e BYERS que o material coloidal dêstes solos indica, talvez, uma mistura de ácidos fracos e fortes.

A parte do material coloidal que destinámos a êste estudo foi purificada, i. é, isenta de bases, por lavagens com ácido clorídrico pròximamente decinormal e, em seguida, lavada com água destilada até, pràticamente, completa remoção de cloretos. Uma porção dêste material foi triturada, depois de sêca numa estufa à temperatura de 50° C.

Na obtenção das curvas de titulação seguimos os métodos descritos por ANDERSON e BYERS (1936) e por L. BRAMÃO (1939), não fazendo, porém, conforme indicámos, a purificação do material por electrodiálise, dada a não existência de disponibilidades.

Numa série de frascos Erlenmeyer introduzimos 1 gr. de coloide triturado e noutra, o volume de suspensão equivalente a 1 gr. de coloide. Ao primeiro frasco de cada série adicionámos 10 c. c. de água destilada fervida; ao segundo, 9 c. c. de água e 1 c. c. de licor decinormal de soda; ao terceiro, 8 c. c. de água e 2 c. c. de soda, etc.

Após agitação conveniente deixou-se o material em repouso

de um dia para o outro, um período não inferior a 24 horas, tido como suficiente para que o equilíbrio fôsse alcançado. A concentração hidrogeniónica das suspensões foi depois medida usando os eléctrodos de vidro.

Os resultados foram expressos gràficamente tomando como abcissas as quantidades, em miliequivalentes, de alcali empregadas e como ordenadas os valores respectivos do pH (figs. 13, 14, 15 e 16).

III — DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os solos Almoster e Albergaria sujeitos a idênticas condições de clima, de vegetação, de relêvo e de drenagem, apresentam caracteres morfológicos análogos; tomando, por outro lado, em consideração os resultados obtidos na análise mecânica constata-se que a variação das percentagens de argila é, em ambos os perfis, muito semelhante; a iluviação característica do horizonte B é bem nítida.

Não pecaria, conseqüentemente, por inoportuno e desinteressante procurar-se até que ponto a sua analogia se mantém. Estamos perante um caso curioso que podemos considerar de *convergência*, em que rochas até certo ponto distintas geram solos semelhantes.

A singular identidade dêstes solos tem sido amplamente verificada pelos morfologistas dêste Departamento.

Vejamos o que pudemos inferir do estudo preliminar a que procedemos.

No caso da série Almoster (fig. 11) o valor da desidratação cresce um tanto pronunciadamente até à temperatura de cêrca de 350°, registando-se entre esta e a de 500° uma desidratação brusca, prosseguindo depois suavemente. A forte desidratação sofrida ente 350° e 500° manifesta nitidamente a natureza kaolínica do material. O declive, um tanto pronunciado, a temperaturas inferiores a 350° pode atribuir-se, por um lado, à presença de matéria orgânica, facto comprovado pela comparação com a curva de desidratação do kaolino de Leiria (fig. 6), e, por outro lado, à presença de óxidos de ferro, nomeadamente geotite que, segundo HENDRICKS, ALEXANDER e NELSON (1939), sofre determinada desidratação a cêrca de 297° C.

Quanto à série Albergaria (fig. 12) podemos, do exame das

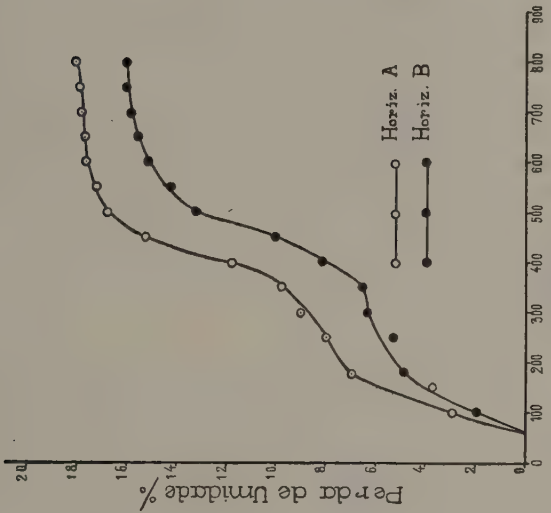


Fig. 12 — Curvas de desidratação dos coloides
Série Albergaria.

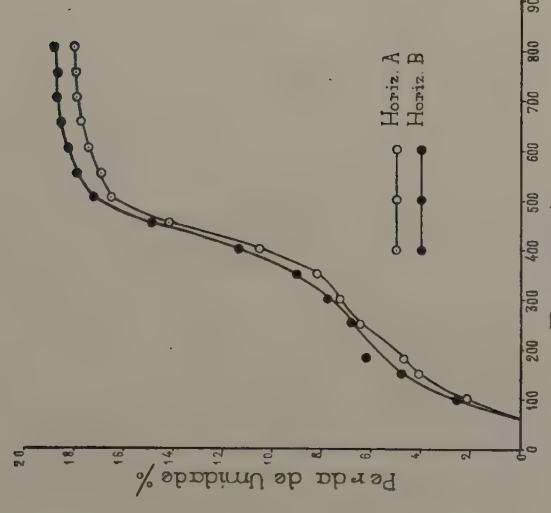


Fig.11 — Curvas de desidratação dos coloides
Série Almoster.

suas curvas de desidratação, inferir igualmente a natureza kaolínica do seu material coloidal; a forte desidratação registada entre 300° e 550° é comprovativa disso.

As perdas de pêso sofridas pelos horizontes A variam quási paralelamente com as referentes aos horizontes B, sendo no caso da série Almoster maiores no horizonte B e, no caso da série Albergaria, menores; nêste solo as diferenças entre os dois horizontes são mais pronunciadas.

No trôço relativo a temperaturas inferiores a 180° as curvas manifestam declives diferentes; assim, por exemplo, relativamente

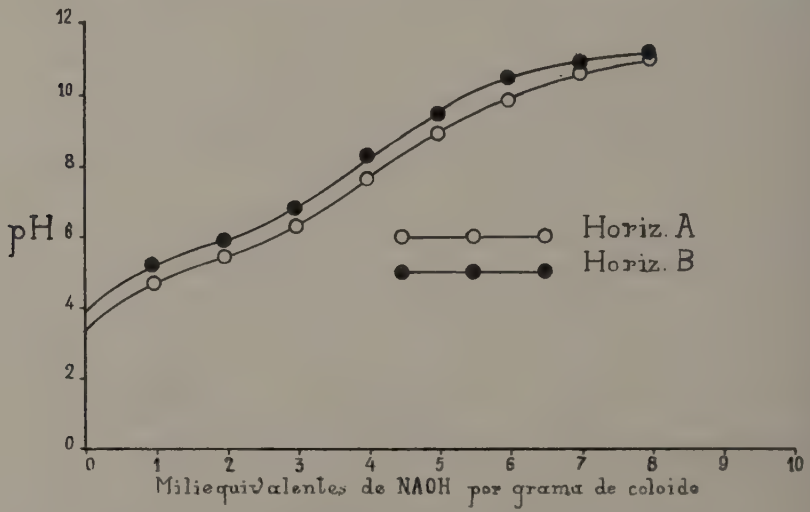


Fig. 13 — Curvas de neutralização do material coloidal triturado Série Almoster.

ao horizonte A, o material sofreu, para atingir essa temperatura, uma desidratação de 4.7 % no caso da série Almoster e de 7 % no da série Albergaria.

As desidratações características são mais intensas na série Almoster.

As curvas que obtivemos estão em perfeita relação com as curvas de desidratação apresentadas por KELLEY e seus colaboradores (1936, 1939) para os coloides dos solos *Redding (Southern California and Northern California)*, *Sierra* e *Cecil* e com a curva de análise térmica diferencial obtida por HENDRICKS, ALEXANDER e

NELSON (1939) também para os coloides do solo *Cecil*, solo êste incluído no *Grande Grupo Red Podzolic*.

Confrontando as curvas de titulação relativas aos materiais triturados (figs. 13 e 14) dos dois solos verificámos a existência de algumas diferenças. Os valores do pH variam paralelamente nos dois horizontes da série Almoster, facto que se não manifesta tão perfeitamente quanto à série Albergaria; nesta regista-se uma

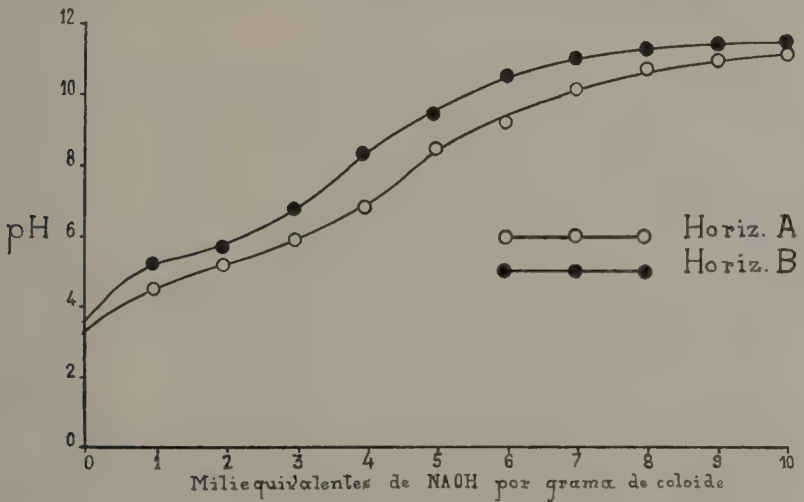


Fig. 14 — Curvas de neutralização do material coloidal triturado Série Albergaria.

variação mais intensa do pH entre os pontos correspondentes a 0,25 e a 0,6 miliequivalentes de soda por grama de coloide.

As curvas da série Albergaria acusam capacidade *tampão*, mas muito ligeira, na região ácida, facto que se não observa nas da série Almoster.

Os horizontes A exibem carácter acídico mais forte do que os horizontes B, facto satisfatòriamente esclarecido pela maior quantidade de matéria orgânica provàvelmente presente naqueles.

A capacidade de troca deduzida destas curvas anda à volta de 0.4 miliequivalentes de soda por grama de coloide para os horizontes A e, de 0.3 para os horizontes B, sendo levemente inferiores na série Almoster.

As curvas obtidas a partir das suspensões (figs. 15 e 16) diferem das já tratadas, mas não tanto quanto nos levava a esperar o facto do acréscimo de superfície, sempre verificado após conveniente trituração, conduzir ao aumento da capacidade total de troca, aumento que se não registou senão para a série Almoster. Talvez a possível imperfeição da trituração não controlada nos possa explicar esta discrepância. O assunto requere, no entanto, ulteriores investigações relativas a maior variedade de material e

Fig. 15 — Curvas de neutralização do material coloidal em suspensão Série Almoster.

em que a trituração seja convenientemente feita e controlada por rêdes com determinado número de malhas por unidade de superfície (50 ou 100 malhas por polegada, por exemplo).

Comparando estas curvas obtidas a partir das suspensões fomos levados a verificar que as referentes aos horizontes A e B se cortam, a pH 7 no caso da série Almoster, a pH 9 e 10.5 no caso da série Albergaria. Estas curvas mostram o poder *tampão* da região ácida mais acentuado na série Albergaria, sobretudo no horizonte A; na região alcalina das curvas respeitantes à série Almoster manifesta-se também certa capacidade *tampão*.

O método utilizado na purificação do material não nos permite

atribuir grande importância aos valores do pH inicial; dadas, porém, as condições comparáveis das curvas obtidas a partir do material idênticamente preparado, nada obsta a uma simples referência, a título mèramente comparativo. O pH inicial assume valores sensìvelmente iguais para os mesmos horizontes não revelando diferenças que nos permitam a suposição de materiais contrastando no valor da sua razão SiO_2, R_2O_3.

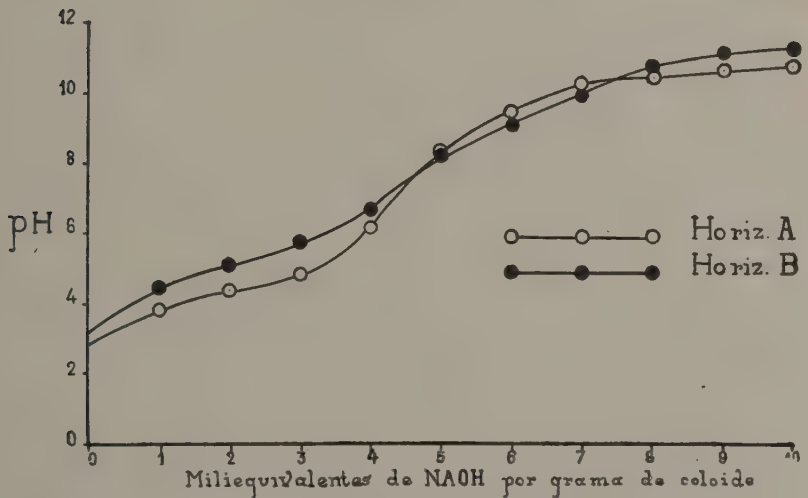


Fig. 16 — Curvas de neutralização do material coloidal em suspensão Série Albergaria.

Passando em revista, duma maneira geral, êstes dados resultantes da titulação depreende-se, em última análise, tratar-se de material fracamente ácido e até certo ponto semelhante.

Procurámos comparar estas curvas, nomeadamente as elaboradas a partir do material triturado, com as dadas por ANDERSON e BYERS (1936) referentes aos Grandes Grupos. Encontrámos correspondência com as do material coloidal extraído da série *Nacogdoches* (solo laterítico), relação próxima mesmo entre as curvas dos materiais coloidais triturados extraídos do horizonte B da série Albergaria e do horizonte 6 da citada série norte-americana; de facto a curva atribuída por ANDERSON e BYERS ao referido horizonte 6 mostra uma variação de pH 6 a pH 10, correspondente a um

acréscimo de 0.3 miliequivalentes de soda por grama de coloide (de 0,2 a 0.5 miliequivalentes), muito semelhante à por nós computada ao horizonte B da série Albergaria, compreendida também entre cêrca de pH 6 e pH 10, concernente ao aumento de 0.35 miliequivalentes de soda por grama de coloide (de 0.2 a 0.55 miliequivalentes); estas curvas diferem, porém, nos ramos que correspondem a pH maior que pH 10, sofrendo o material do horizonte 6 uma variação mais acentuada do que o nosso.

Encontrámos, também, por outro lado, certa relação entre as nossas curvas e as respeitantes à série *Miami* (Gray-Brown-Podzolic).

O comportamento do material coloidal das séries Almoster e Albergaria à neutralização por uma base forte permitiu-nos, pois, descobrir no respectivo material reflexos de laterização (analogia com a série *Nacogdoches*) e de podzolização (relação com a série *Miami*).

Seria de esperar, talvez, mais próxima correspondência entre as nossas curvas de titulação e as dos cientistas norte-americanos se, em vez do método que usámos na purificação do material, houvéssemos feito electrodiálise.

* * *

Em conformidade com as características climáticas locais já mencionadas e considerando, por outro lado, a feição climática geral do País, pode a região de Almoster considerar-se incluída numa zona de transição, limite meridional da zona podzólica e setentrional duma outra, de temperaturas mais elevadas, favorável à laterização. É, pois, lógico admitirmos a coexistência dos dois processos pedogénicos na região.

Já LUÍS BRAMÃO, J. SACADURA GARCIA, MATEUS NUNES e ALFREDO CLUNY, no estudo dos solos de que resultou a publicação da primeira fôlha da CARTA DOS SOLOS DE PORTUGAL — Fôlha de Almoster — haviam sido conduzidos a êste ponto de vista.

Por outro lado, tendo comparado as curvas de desidratação e de titulação do material coloidal das séries Almoster e Albergaria com as curvas relativas aos Grandes Grupos, apresentadas por investigadores norte-americanos, obtivemos resultados pelos quais somos também coagidos a admitir na região a presença de solos

que se desenvolvem sob o influxo dos processos de laterização e de podzolização.

Em suma: condições climáticas locais e caracteres morfológicos, por um lado, comportamento dos coloides à desidratação e à neutralização, por outro, levam-nos à inclusão dos solos Almoster e Albergaria no *Grande Grupo dos Solos Vermelhos Podzolizados.*

SUMÁRIO

Procura-se contribuir para a caracterização do material coloidal dos horizontes A e B de solos representativos das séries Almoster e Albergaria, provenientes respectivamente de calcários duro e brando.

Para êsse efeito obtiveram-se as curvas de desidratação dos coloides saturados de cálcio, e as de neutralização dos coloides isentos de bases.

Da comparação destas curvas depreende-se a íntima relação entre os solos Almoster e Albergaria.

As curvas de desidratação foram confrontadas com as obtidas por cientistas norte-americanos para a argila da série *Cecil (Red Podzolic);* encontrou-se grande analogia.

As curvas de neutralização, nomeadamente as relativas ao material triturado, compararam-se com as obtidas por ANDERSON e BYERS para os Grandes Grupos; notou-se certa semelhança com as das séries *Nacogdoches* (solo laterítico) e *Miami* (solo Gray-Brown-Podzolic).

Conclui-se finalmente, de harmonia com estudo morfológico prèviamente realizado, a possível inclusão dos solos Almoster e Albergaria no Grande Grupo dos Solos Vermelhos Podzolizados.

SUMMARY

The present work is a contribution to the characterization of the colloidal clay from A and B horizons of two soil series named respectively Almoster and Albergaria. Although these series have been developed from hard and soft calcareous rocks they have a similar morphology in the above mentioned horizons.

The methods used in the study of the nature of the clay consisted mainly in the examination of the dehydration and neutralization curves.

By the study of the dehydration curves a close relationship between Almoster and Albergaria soil colloids was found. The same is true when comparing these curves with those from Cecil clay, studied by North American scientists.

Regarding the neutralization curves, specially those obtained from triturated material, one is led to find also some relation between the curves studied for these soils and those obtained by Anderson and Byers for Miami and Nacogdoches clays.

The Almoster and Albergaria soils have been considered, in previous works, as belonging to the Red Podzolic Soil Groups. The evidence collected in the present study helps to support that point of view.

AGRADECIMENTOS

Desejamos manifestar os nossos agradecimentos ao Excelentíssimo Senhor Professor António Sousa da Câmara, Director da Estação Agronómica Nacional, pelas facilidades que sempre nos concedeu dentro do estabelecimento que dirige.

Não podíamos, por outro lado, deixar de exarar nestas páginas o sentimento de profunda gratidão devida ao Engenheiro Agrónomo D.. Luís Bramão, Chefe do Departamento de Solos da Estação Agronómica Nacional, sem cuja orientação, sugestões e esclarecimentos jámais haveria sido possível a realização do presente trabalho.

Gratos ficamos também à Excelentíssima Senhora Professora Dr.ª D. Judite dos Santos Pereira pela gentil cedência de minerais.

Cumpre-nos ainda generalizar a nossa sincera gratidão às analistas Excelentíssimas Senhoras D. Judite Neves, D. Maria Augusta Silva Rosa e D. Maria Ernestina Portugal, bem como a todos os que directa ou indirectamente contribuïram para a execução do nosso trabalho.

NOTA

O mineral designado na fig. 6 por kaolinite de Senhora da Hora é uma dickite, conforme foi averiguado, já depois de impresso êste trabalho, pela Excelentíssima Senhora Dr.ª D. Judite dos Santos Pereira, a qual utilizou os métodos óptico e químico.

Na mesma figura deve substituir-se o têrmo kaolinite, aplicado aos materiais de Barrozelas e Leiria, por kaolino.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBAREDA HERRERA, J. M.
1940 *El Suelo*. Madrid.

ALEXANDER, L. T., HENDRICKS, S. B., and NELSON, R. A.
1939 Minerals Present in Soil Colloids: II. Estimation in some Representative Soils. *Soils Sci.* **48**: 273-279.

ANDERSON, M. S. and BYERS, H. G.
1931 Character of the Colloids Materials in the Profiles in the Certain Major Soil Groups. *U. S. Dept. Agric. Tech. Bul. N.º 228.*
1936 Neutralization Curves of the Colloids of Soils Representative of the Great Soil Groups. *U. S. Dept. Agric. Tech. Bul. N.º 542.*

BAVER, L. D.
1940 *Soil Physics*. John Wiley & Sons. Inc., New York.

BOTELHO DA COSTA e FRAZÃO, E. M.
1938 *Elementos de Geologia Agrícola*. Edit. por Joaquim Cabral e Francisco Boaventura. Lisboa.

BRAMÃO, L.
1938 Algumas Características de um Solo «Gray Brown Podzolic». *Rev. Agron.* **26**: 351-381.
1939 Programa de Trabalhos do Departamento de Solos da Estação Agronómica Nacional. In: *Planos de Trabalho da Estação Agronómica Nacional*. Min. da Agri. Dir. Ger. dos Serv. Agr.
1939 Titration Curves for a Gray-Brown-Podzolic Soil. *Agron. Lusit.* **1**: 261-267.
1939 Os Raios X na Identificação dos Minerais da Argila. *Rev. Agron.* **27**: 429-440.

BRITTON, H. T. S.
1942 *Hydrogen Ions*. Third Edition. Chapman & Hall. London.

BROWN, I. C. and BYERS, H. G.
1932 The Fractionation, Composition and Hypothetical Constitution of Certain Colloids Derived from the Great Soil Groups. *U. S. Dept. Agric. Tech. Bul. N.º 319.*

BYERS, H. G., ALEXANDER, L. T. and HOLMES, R. S.
1935 The Composition and Constitution of the Colloids of Certain of the Great Groups of Soils. *U. S. Dept. Agric. Tech. Bul. N.º 484.*

BYERS, H. G., ANDERSON, M. S. and BRADFIELD, R.
1938 General Chemistry of the Soil. Soils and Men. *U. S. Dept. Agric.*

DROSDOFF, M.
1935 The Separation and Identification of the Mineral Constituents of Colloydal Clays. *Soil Sci.* **39**: 463-478.

ENDELL, K.
1937 Pesquisa radioscópica de argilas e sua importância técnico-económica. *Inst. Agron. de Campinas, Bol. Tech.* **31**.

HENDRICKS, S. B., and ALEXANDER, L. T.
1939 Minerals Present in Soil Colloids: I. Description and Methods for Identification. *Soil Sci.* **48**: 257-268.

KELLEY, W. P., JENNY, H. and BROWN, S. M.
1936 Hydration of Minerals and Soil Colloids in Relation to Crystal Structure. *Soil Sci.* **41**: 367-382.

KELLEY, W. P., DORE, W. H., WOODFORD, A. O. and BROWN, S. M.
1939 The Colloidal Constituents of California Soils. *Soil Sci.* **48**: 201-255.

KELLOG, C. E.
1938 Soil and Society. *Soils and Men.* U. S. Dept. Agric.

MARBUT, C. F.
1935 Soils of the United States. In: Atlas of American Agriculture. U. S. Government Printing Office. Washington.

MARQUES, F. S.
1942 *Cartografia de Alguns Solos de Santarém e seu Estudo Preliminar.* Relatório Final do Curso de Eng. Agrónomo.

MARSHALL, C. E.
1935 *Colloids in Agriculture.* Edward Arnold & Co., London.

MATTSON, S.
1930 The Laws of Soil Colloidal Behavior: III, Isoelectric Precipitates. *Soil Sc.* **30**: 459-495.
1931 a The Laws of Soil Colloidal Behavior: IV. Isoelectric Precipitates. *Soil Sci.* **31**: 57-77.
1931 b The Laws of Soil Colloidal Behavior: VI. Amphoteric Behavior. *Soil Sci.* **32**: 343-365.

NAGELSCHMIDT, G.
1939 The Identification of Minerals in Soil Colloids. *Journ. Agric. Sci.* **29**: 477.

NUNES, M.
1942 *Estudo Preliminar dos Solos de Almoster.* Relatório Final do Curso de Engenheiro Agrónomo.

POLYNOV, B. B.
1937 *The Cycle of Weathering* Transl. by Alexander Muir. Thomas Murby & Co. London.

POZZI-ESCOT,
1941 *Le pH Force d'Acidité et d'Alcalinité.* Dunod. Paris.

ROBINSON, G. W.
1936 *Soils — Their Origin, Constitution and Classification* 2nd. ed., Thomas Murby & Co. London.

ROBINSON, W. O. and HOLMES, R. S.
1924 The Chemical Composition of Soil Colloids. *U. S. D. A. Bull.* 1311.

ROSS, C. S. and KERR, P. F.
1930 The Kaolin Minerals. Shorter contributions to general geology. *Geol. Surv. Prof. Paper.* **165**: 151-176.

SEDLETZKY, I. D.
1939 Genesis of Montmorillonite and Kaolinite and Condition of their joint Ocurrence in the Colloids of Soils and Clays. *Compt. Rend. Acad. Sci. (U. R. S. S.)* **22**: 510-514.

TAYLOR, H. S.

1936 *A Treatise on Physical Chemistry*. A cooperative effort by a Group of Physical Chemists. D. Van Nostrand Company. New York.

URBAIN, P.

1937 Introduction a l'Étude Pétrografique et Géochimique des Roches Argileuses. *Exposés de Géologie IV e V* Hermann & C.ie, Éditeurs. Paris.

VERNADSKY, W.

1929 *La Biosphère*. Nouvell Collection Scientifique. Librairie Félix Alcan. Paris.

O EMPRÊGO DA ARGILA E DO ENXÔFRE COMO REPULSIVOS NA LUTA CONTRA O *DACUS OLEAE* GMEL.

POR *JOAQUIM ESTEVES BAPTISTA*
(ESTAÇÃO AGRONÓMICA NACIONAL)

1.

No ataque ao *Dacus oleae* Gmel., os processos de luta mais generalizados têm por base a utilização de substâncias capazes de atraír e matar o insecto na fase adulta. São dêste tipo, por exemplo, o método das pulverizações, o método do Prof. Lotrionte ou das «cabanilhas» ou abrigos, etc. Para que êstes métodos de luta sejam eficazes, é necessário que o tratamento se aplique a extensas zonas de olival, ou, no caso de ensaios experimentais, pelo menos a alguns milhares de árvores, visto que é sempre de recear que as *migrações* do insecto possam introduzir nos resultados de ensaios em áreas restrictas, erros de vulto que impeçam a conveniente apreciação dos métodos.

Assim, ainda antes de ajuïzar do valor dêstes meios de luta, é já dado antever as enormes dificuldades que a aplicação das substâncias atractivas irá encontrar, e a quási impossibilidade de remover os entraves de variada ordem que na prática, por certo, não deixarão de surgir, mesmo depois de comprovada a sua eficácia, se o êxito, para ser real, exigir o tratamento compulsivo de zonas tão extensas que podem abranger províncias inteiras.

Esta necessidade de tratamento integral de vastas áreas, que representa a mais séria dificuldade de combate à mosca da azeitona, já felizmente se não põe perante um outro tipo de meios de luta, assente essencialmente na acção repulsiva que sôbre o insecto exercem certas substâncias, tais como o enxôfre, a cal, o carvão em pó e a argila. Sabe-se que os imagos do *D. oleae* podem alimentar-se exclusivamente de secreções das fôlhas de oliveira (melada), e temos verificado que vivem sòmente sôbre as árvores

Recebido para publicação em Julho de 1942.

desta espécie ocupando, com as diversas horas do dia, diversos sectores da copa. Ora, se por uma adequada aplicação das referidas substâncias à folhagem, meio habitual de vida do insecto adulto, a tornarmos imprópria para lhe fornecer o alimento, ou, por qualquer forma, repulsiva, o insecto adulto será forçado a abandonar a copa de árvores tratadas e a procurar outros meios, isto é, outras oliveiras, visto que se desloca com facilidade. Por êsse efeito a adopção do emprêgo de substâncias repulsivas por parte dos olivicultores que pretendam defender zonas restritas de olival contra os danos causados pela môsca, independentemente dos cuidados que os vizinhos possam ou queiram ter, fica enormemente favorecida.

No presente trabalho relata-se um ensaio preliminar levado a cabo com o objectivo de verificar os resultados do tratamento das oliveiras com substâncias repulsivas (argila e enxôfre) de acôrdo com as indicações de G. Russo.

2.

A referência mais antigo a êste método, que conhecemos, encontra-se na «Revista Agronómica» (1903), onde se faz uma descrição sumária de uma experiência feita em Itália. Um olivicultor tinha notado que tôdas as árvores situadas próximo de uma nascente sulfurosa não eram atacadas pela môsca da azeitona e, atribuindo o facto às emanações sulfurosas da nascente, experimentou o tratamento de algumas oliveiras com enxôfre, obtendo excelentes resultados.

PINOLINI (1923) refere igualmente que os olivicultores da província de Macerata (Itália) verificaram que a môsca da azeitona podia ser combatida pelo tratamento das oliveiras com uma mistura em partes iguais de enxôfre, cal viva e pó de carvão.

GIUSSEPE RUSSO ensaiou várias fórmulas de tratamento tendentes a impossibilitar a môsca da azeitona de fazer posturas, tendo empregado para êsse efeito a argila, a cal e o enxôfre como elementos activos contra a môsca, conjuntamente às outras substâncias destinadas ao combate doutros parasitas. Em 1939 êste autor em nova experiência, feita numa escala mais larga, verificou a eficácia do método, tendo empregado a seguinte fórmula:

I — Pulverização com:

Água	100 litros
Sabão mole	1,5 kgs.
Argila	5 kgs.
Sulfato de cobre	0,5 kgs.
Arseniato de chumbo em pó	0,5 kgs.
Polisulfureto de cálcio	3-5 kgs.

II — Polvilhações com enxôfre nativo.

3.

I — Pelas dificuldades na obtenção de alguns dos produtos ensaiados por G. RUSSO empregámos a seguinte fórmula:

Água	100 litros
Argila (barro branco)	5 kgs.
«Novemol»	1,1 litros
Sulfato de cobre	0.5 kgs.
Arseniato de chumbo em pó	0,5 kgs.

II — Polvilhações com enxôfre.

Os componentes activos contra a môsca são a argila e o enxôfre; o sulfato de cobre tem acção contra os fungos (*Gloesporium*, *Fusarium* e *Cycloconium*) e o arseniato emprega-se para combater a traça da azeitona *(Prays oleaellus)*.

Fez-se a aplicação da mistura líquida com um pulverizador de dorso e pressão prévia (mod. Lena) e a enxofra com uma torpilha (mod. Drake & Fletcher) a que se acrescentou o tubo de descarga, embora sem resultado apreciável. Para se assegurar da boa aderência do enxôfre às fôlhas e frutos, à enxofra seguiu-se imediatamente a aplicação da calda. Foram tratadas 22 oliveiras da variedade *Galega*, de cêrca dé 4 metros de altura, situadas no olival da fôlha B 4 da Quinta da Aldeia, em Sacavém, onde a Estação Agronómica tem a sua sede (vêr planta). Fizeram-se três tratamentos gerais em diferentes estados de maturação da azeitona: o primeiro

em 17 de Julho, quando estavam quási a atingir a coloração verde luzidio, porque nesta fase já ela permite o comêço das posturas do *Dacus oleae* (1); o segundo em 18 de Agosto; e o último em 13 de Outubro. Em Novembro fez-se mais um tratamento com enxôfre à oliveira n.º 37 e com a fórmula completa à n.º 41.

PLANTA DO OLIVAL

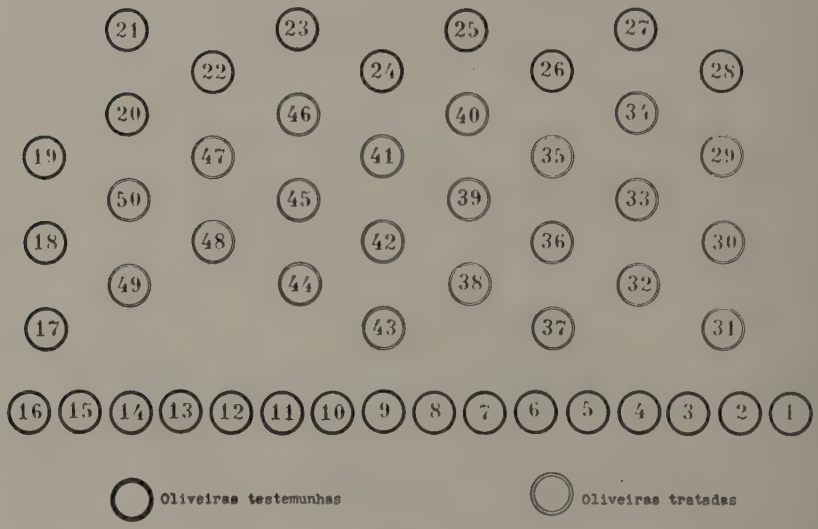


Fig. 1

Gastaram-se, por árvore e em cada tratamento, 20 a 25 litros de calda e cêrca de 2 quilos de enxôfre.

Como sucedesse que a pulverização não banhava de modo conveniente os ramos mais altos, colheram-se separadamente as azeitonas do 1/3 superior e dos 2/3 inferiores da copa, a fim de se ajuizar do ataque da môsca e do grau de eficiência do tratamento. A azeitona apanhada em cada árvore observada e em cada região referida da sua copa era disposta num monte que se dividia em 4 partes. Tomavam-se 2/4 opostos; para com êles se

(1) Encontraram-se as primeiras azeitonas atacadas pela môsca em 20 de Julho.

QUADRO I

N.º da oliveira	Data da colheita da azeitona	Amostra casual colhida na azeitona proveniente do (s)							
		1/3 superior da copa				2/3 inferiores da copa			
		Azeitonas sãs (1)	Azeitonas com *D. oleae* (2)	Total (3)	% (2) : (3) (4)	Azeitonas sãs (5)	Azeitonas com *D. oleae* (6)	Total (7)	% (6) : (7) (8)
					Oliveiras testemunhas				
1	12/XI	129	145	274	52,9	176	207	383	54,0
15	14/XI	97	76	173	43,9	75	129	204	63,2
16	»	116	149	265	56,2	91	162	253	64,0
16	»	123	140	273	53,2	(a) —	—	—	—
17	»	63	49	112	43,6	59	69	128	53,9
18	»	146	149	295	50,5	79	99	178	55,6
19	»	92	78	170	45,9	68	112	180	62,2
20	19/XI	114	139	253	54,9	128	132	270	50,8
21	14/XI	59	114	173	65,9	75	124	199	62,3
23	15/XI	263	180	443	40,6	253	148	401	36,9
25	»	185	92	277	33,2	108	125	253	53,6
26	»	129	97	226	42,9	145	160	305	52,5
28	»	171	113	284	39,8	(a) —	—	—	—
					Oliveiras tratadas				
30	13/XI	351	39	370	10,5	369	16	385	4,2
31	»	353	42	395	10,6	192	7	199	3,5
40	17/XI	329	19	348	5,5	222	20	242	5,3
44	»	197	27	224	12,1	331	25	356	7,0
45	»	328	11	337	3,3	288	9	297	3,0
46	18/XI	378	23	401	5,6	438	2	440	0,5
49	»	313	13	226	5,8	234	4	238	1,7
50	19/XI	268	21	289	7,3	258	19	277	6,9
					Oliveiras destinadas a mostrar a acção do 4.º tratamento				
27	23/XII	123	247	370	33,2	142	205	347	40,9
35	»	397	18	415	4,3	312	28	540	8,2
37	»	235	34	269	12,6	372	23	395	5,8
41	»	316	17	333	5,1	285	13	298	4,4

(a) Estas amostras inutilizaram-se, não podendo ser observadas.

formar novo monte, e assim sucessivamente, até ficar a amostra reduzida a cêrca de 1 litro.

As azeitonas eram depois observadas à lupa, considerando-se como atacadas pela môsca tôdas que apresentassem ovos, larvas, etc., ou sòmente a ferida deixada pelo oviscapto das fêmeas, mesmo que neste caso se não encontrassem ovos ou pequenas galerias das larvas neonatas.

A extracção do azeite, feita separadamente nas azeitonas das árvores tratadas e das testemunhas, foi efectuada no Lagar do Instituto Superior de Agronomia e os doseamentos do cobre e do arsénio, tanto nos azeites como nos bagaços das azeitonas tratadas, foram executados no Laboratório Químico Central.

4.

Nas oliveiras tratadas, as fôlhas e frutos apresentaram-se com uma ligeira camada de argila regularmente distribuida por tôda a copa, com excepção dos ramos mais altos. O enxôfre aderiu mal e a polvilhação fez-se com grande perda de pó, arrastado pelo vento, o que impediu a sua distribuïção regular.

A vegetação das oliveiras sujeitas ao tratamento mostrou-se sempre com bom aspecto, e não se notou a queda de muitas fôlhas e frutos, como aliás se verificou nas testemunhas.

Em 14 de Agosto observámos 3 oliveiras tratadas e, sòmente nos ramos mais altos da copa, encontrámos 2, 4 e 8 azeitonas atacadas pela môsca, enquanto que em 5 das oliveiras testemunhas o número de frutos infestados era de 30, 16, 20, 75 e 95. Em Setembro o ataque aumentou ligeiramente nas árvores tratadas, mas continuámos a encontrar os frutos infestados só nos ramos mais altos da copa, aqueles justamente que não tinham podido ser banhados pelas pulverizações. Nas oliveiras testemunhas as posturas do *Dacus* aumentaram consideràvelmente e com particular intensidade no $^1/_3$ inferior da copa.

O quadro I mostra as últimas observações que fizemos para conhecer a eficiência do tratamento.

Êste quadro mostra as percentagens do ataque da môsca às oliveiras que escolhemos, ao acaso, como representativas das testemunhas (1 a 28) e das tratadas (30 a 50). No final do quadro

registamos as percentagens do ataque nas 4 oliveiras onde fizemos a colheita da azeitona depois de terminada a apanha na região de Sacavém. A oliveira n.º 27 não foi tratada, à n.º 35 aplicaram-se os 3 tratamentos gerais, à 37 fez-se em 23 de Novembro, uma aplicação de enxôfre e à 41 um tratamento geral na mesma data.

5.

Fazemos em seguida a comparação entre as médias de grupos de oliveiras sujeitas aos tratamentos cujos efeitos se pretendem analisar.

QUADRO II

Percentagem de azeitonas com *Dacus oleae* nos $^2/_3$ inferiores da copa das oliveiras			
Testemunhas		Tratadas	
Número da oliveira	%	%	Número da oliveira
1	54,0	4,2	30
15	63,2	3,5	31
16	64,0	8,3	40
17	53,9	7,0	44
18	55,6	3,0	45
19	62,2	0,5	46
20	50,8	1,7	49
21	62,3	6,9	50
23	36,9		
25	53,6		
26	52,5		
	$\bar{x}_i = 55,4$	$\bar{x}_j = 4,4$	

É possível que a escolha sistemática das oliveiras sujeitas à experiência tenha introduzido certo grau de correlação entre os resultados obtidos; no entanto êste facto não deve invalidar pràticamente a aplicação do ensaio de *t*, tanto mais que as diferenças verificadas são extremamente grandes. Teremos então

$$t = \frac{\bar{x}_i - \bar{x}_j}{S_{\bar{x}_i - \bar{x}_j}}$$

onde $\overline{x}_i$ e $\overline{x}_j$ designam as médias das séries a comparar e $S_{\overline{x}_i - \overline{x}_j}$ uma avaliação do êrro padrão de diferença $\overline{x}_i - \overline{x}_j$; baseada em $n_1 + n_2 = 2$ graus de liberdade. O valor achado

$$t = 17{,}580$$

é altamente significante, dado que o valor tabelar de *t* para o nível de 1 % é 2,898.

QUADRO III

Percentagem de azeitonas com *Dacus oleae* no 1/3 superior da copa das oliveiras			
Testemunhas		Tratadas	
Número da oliveira	%	%	Número da oliveira
1	52,9	10,5	30
15	43,9	10,6	31
16	56,2	5,5	40
17	43,8	12,1	44
18	50,5	3,3	45
19	45,9	5,6	46
20	54,9	5,8	49
21	65,9	7,3	50
23	40,6		
25	33,2		
26	42,9		
28	39,8		
	$\overline{x}_i = 47{,}5$	$\overline{x}_j = 7{,}6$	

Aplicando igualmente o ensaio de *t*, encontramos o valor de $t = 12{,}130$ também altamente significante, pois o valor tabelar de *t* paro o nível de 1 % é de 2,878.

As percentagens do ataque nas 4 oliveiras registadas no final do quadro n.º 1 mostram que o 4.º tratamento aplicado em Novembro não é necessário, pois os valores encontrados, tanto para a oliveira n.º 37 como para a n.º 41, tratadas respectivamente com enxôfre e a fórmula completa, pouco se afastam do valor do ataque na árvore n.º 35 onde sòmente se fizeram os 3 tratamentos gerais.

A figura seguinte representa gràficamente a diferença entre as médias de frutos atacados pelo *D. oleae* nas árvores tratadas e nas testemunhas.

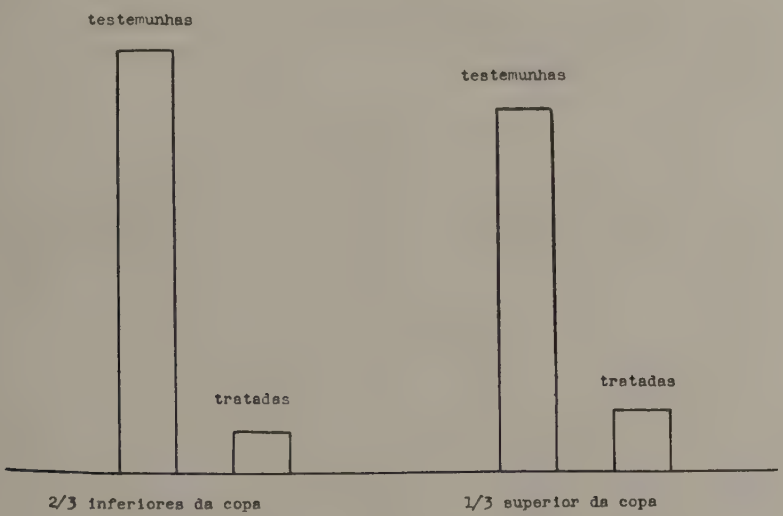


Fig. 2

Podemos portanto concluir dêste ensaio preliminar que, nas condições em que foi realizado, o tratamento das oliveiras pela aplicação de substâncias repulsivas para o *Dacus oleae* é eficaz.

6. SUMMARY

Methods of control of *Dacus oleae* Gmel. generally include the use of attractive substances which kill the insect in its adult stage. It is important, however, to treat large areas, as re-infestations from the out-side are always to be dreaded. In 1939 RUSSO described a method of control, by the use of repellents, which protected the trees from the visits of the insect and so prevented the contamination of the fruits.

In the present investigation two substances were used as repulsives: sulfur and clay. The first was used as a dust the second as spray mixed with copper sulphate and lead arseniate. Three trea-

tments were made, one in July other in August and the last in October.

The results of the experiments show that the treatments used protected the trees, as shown by the percentage of infected fruits (6%) on the sprayed trees, against 51,4% on the untreated.

7. AGRADECIMENTOS

Aos colegas e grandes amigos Lúcio Mercês de Melo e Fernando Carvalho Araújo pelo valioso auxílio que prestaram na elaboração dêste trabalho, testemunhamos o nosso reconhecimento.

8. BIBLIOGRAFIA

ALMEIDA, J. VERISSIMO D'

1903 *Contra a môsca das oliveiras.* Rev. Agr., I, p. 275.

PINOLINI, D.

1937 *Uno sguardo agli olivi. (per la lotta contro la mosca delle olive (Dacus oleae).* Il risveglio agicolo della prov. di Macerata, n.º 6. — Rev. Apl. Ent. XII, p. 105.

RUSSO, G.

1937 *Primi esperimenti di un nuovo metodo di lotta contra la mosca delle olive.* L'Oliv., II, p. 11.

1939 *Esperimenti di lotta antidacica col metodo protettivo.* L'Oliv. IV.

A MORFOLOGIA DAS LARVAS E RESPECTIVOS ESTADOS DO *COLASPIDEMA ATRUM* (COL., CHRYSOMELIDAE)

POR *A. J. DUARTE*
(DA ESTAÇÃO AGRONÓMICA NACIONAL)

INTRODUÇÃO

ENTRE os insectos que utilizam como hospedeiros a luzerna e outras leguminosas forrageiras, quer cultivadas, quer expontâneas, destaca-se um coleóptero, pelos prejuízos que causa em Portugal, o *Colaspidema atrum* Oliv.

Certos aspectos do conhecimento dêstes insectos ainda permanecem obscuros o que constitui um embaraço para o prosseguimento de trabalhos de investigação que necessitem do esclarecimento daquêles pontos julgados indispensáveis. Assim, nas publicações referentes ao *Colaspidema atrum* não encontrou o autor quaisquer referências precisas quanto ao número de estados larvares, o que constitui uma dificuldade para os estudos em que seja necessário recorrer àquele conhecimento.

Tenta-se na elaboração do presente trabalho apresentar as características pelas quais se possa estabelecer distinção entre os diversos estados larvares daquêle coleóptero, como base de futuros trabalhos a realizar sôbre êste insecto.

MATERIAL E MÉTODOS

Dois processos utilizou o autor para a determinação dos estados larvares do *Colaspidema atrum*:

a) Obtenção directa em laboratório dos diversos estados larvares a partir do ôvo;

b) Mensuração de algumas regiões do corpo da larva que se mantenham imutáveis em aspecto e dimensões dentro do mesmo estado.

De posturas efectuadas em laboratório por fêmeas colhidas

Recebido para publicação em Julho de 1942.

no campo em meiados de Março nasceram larvas de que foram objecto os trabalhos constantes de a) e b).

Estas larvas foram confinadas em tubos de inclusão fechados por uma rôlha de algodão; todos os dias, e sempre à mesma hora, procedia-se à renovação do alimento, sempre constituído por fôlhas de *Medicago hispida*, o alimento preferido de entre as diversas leguminosas ensaiadas.

Para o conhecimento do número de estados larvares isolou-se em cada tubo de inclusão uma larva imediatamente saída do ôvo e procedia-se todos os dias a um exame cuidadoso das paredes do tubo e do alimento retirado, de modo que se pudesse descobrir qualquer *exuvia* indicativa de muda.

As observações morfológicas foram efectuadas em especímenes tratados a quente em potassa cáustica durante o tempo necessário, lavados em álcool a 70 %, corados em fucsina básica, clarificados em carbol-xilol e montados em bálsamo do Canadá.

As medições do comprimento da tíbia posterior e da largura da cabeça foram tomadas ao microscópio e à lupa montada, conforme os estados larvares, de especimenes tratados por potassa cáustica, dissecando para o efeito as peças a observar. As medições da largura da cabeça e do comprimento da tíbia posterior foram efectuadas da maneira como mostram as Fig. 10 A e 10 B e com rigor até 0,02 mm. Devo notar que as tíbias posteriores usadas para as medições foram sempre extraídas do lado direito.

Os desenhos das diversas partes do insecto foram obtidos de projecções das mesmas partes montadas em bálsamo do Canadá. Para isso usou-se um microscópio, através do tubo do qual se fez passar um raio de luz produzido por uma corrente electrica de 6 volts, 5 amperes, projectando-se o contôrno da estrutura a desenhar num papel por meio de um prisma de reflexão total.

RESULTADOS DAS OBSERVAÇÕES

Obtenção directa em laboratório dos diversos estados larvares a partir do ôvo. — A pesquisa rigorosa das *exuviae* dentro dos recipientes de vidro onde se encerraram as larvas imediatamente nascidas do ôvo até à última muda larvar, permitiram recolher três *exuviae*, número êste indicativo da existência de quatro estados larvares no ciclo biológico do *Colaspidema atrum*. Êste número manteve-se constante em 50 especímenes isolados cada um no respectivo tubo de vidro.

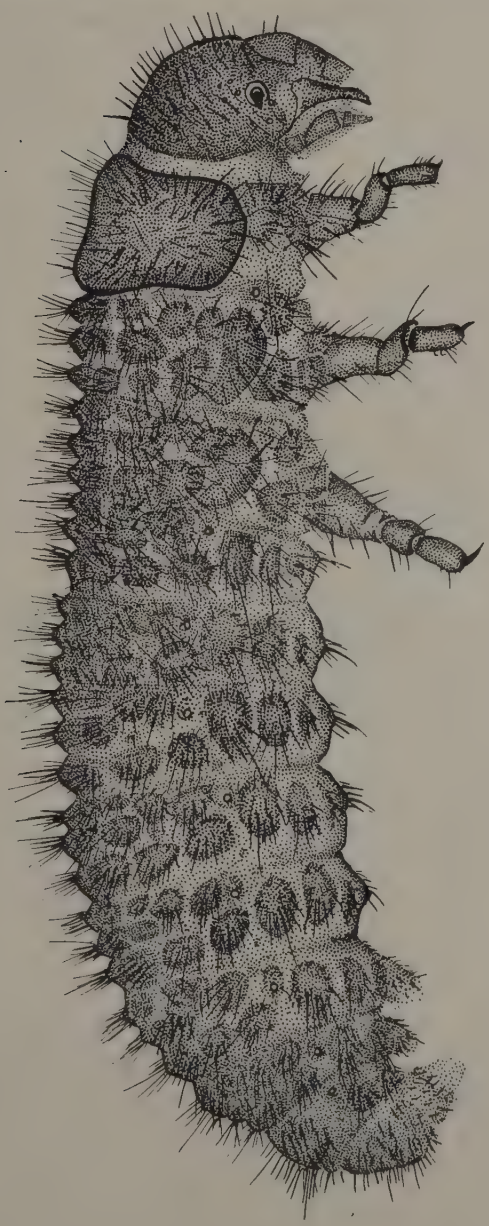


Fig. 1. — Vista lateral da larva completamente desenvolvida.

Morfologia da larva completamente desenvolvida.—As larvas do *Colaspidema atrum* Oliv. vivem expostas nas plantas de cujas partes foliáceas se alimentam, e não são dotadas de grande poder de locomoção. Pertencem ao tipo eruciforme, com o corpo de aspecto carnudo abundantemente revestido de sêdas o que dá à larva um aspecto hirsuto. A ôlho nú as larvas apresentam a côr negra devido à presença de um grande número de placas esclerotisadas, negras em quási todos os aneis do corpo. Após o nascimento ou logo depois das mudas as larvas apresentam a côr de laranja.

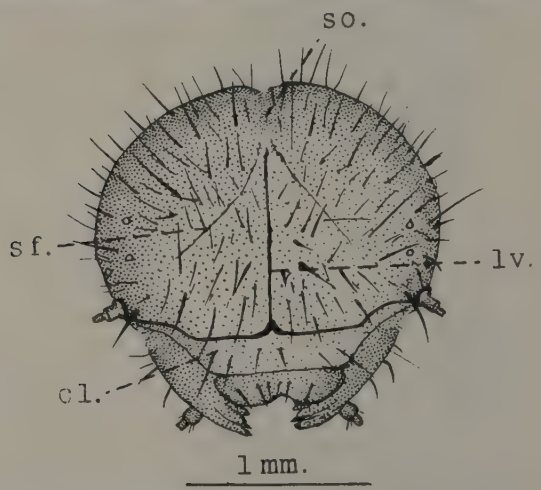


Fig. 2. — Aspecto dorsal da cabeça da larva no 4.º estado.

Além da cabeça as larvas possuem 3 segmentos toráxicos e 9 segmentos abdominais visiveis. O sistema traqueal é do tipo peripneustico com o número comum de 9 pares de estigmas, distribuídos, um no mesotórax e os 8 restantes nos oito primeiros segmentos abdominais.

As variações nas larvas durante o desenvolvimento através os quatro estados reduzem-se aparentemente ao aumento em tamanho; o autor não conseguiu encontrar modificações apreciáveis na forma das estruturas externas das larvas que permitissem distinguir quaisquer estados entre si.

Cabeça. — A cabeça é do tipo hipognato (com a cavidade preoral em situação ventral), de perfil convexo e com o eixo maior quási vertical.

A sutura cranial, Fig. 2, *sc*, continua-se para baixo e para os lados pelas suturas frontais *sf;* a fronte apresenta uma forma mais ou menos triangular e na sua parte média corre longitudinalmente uma linha divisória, *lv*. De cada lado da cabeça e próximo da base das mandíbulas estão inseridas as antenas, Fig. 3, compostas de 3 artículos: um largo, basilar, um médio mais comprido e um terminal de dimensões mais reduzidas. Êste último artículo tem uma

Fig. 3. — Antena

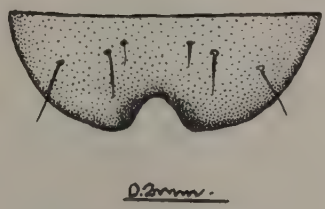


Fig. 4. — Aspecto do *lebrum*.

situação excêntrica relativamente ao anterior; espalhados pelos artículos das antenas encontram-se alguns *sensoriae* de tamanhos variáveis e várias *setae*, mais abundantes no artículo terminal.

O *clypeus*, Fig. 2, *cl*, apresenta uma forma regularmente trapezoidal, com várias *setae* espalhadas regularmente pela sua superfície.

O *labrum*, Fig. 4, tem uma forma semi-circular, com a margem inferior côncava na parte mediana, formando uma reentrância. Na sua superfície encontram-se 6 sêdas dispostas simètricamente.

Os ocelos encontram-se na parte lateral do crâneo, em número de seis e agrupados em volta das antenas.

Articulando com a margem inferior do crâneo encontram-se de cada lado as mandíbulas, Fig. 5 e 5A. São peças fortemente esclerotisadas com a margem apical provida de cinco dentes; no mesmo indivíduo ambas as mandíbulas apresentam igual conformação. Lateralmente têm o aspecto triangular com o lado maior irregularmente convexo; nas extremidades da base inserem-se os apódemas e na sua parte mediana um côndilo de articulação.

Labium-maxillae. — Na parte ventral da cabeça encontra-se um conjunto de estruturas formando uma unidade, o *labium* e as maxilas, Fig. 6, que nas dissecções se destaca conjuntamente.

A maxila compõe-se das seguintes peças: *cardo, ca,* com a forma de um triângulo obtuso cuja base está ligada à margem inferior do *stipes, st.* O lado do *cardo* que corresponde à hipotenusa do triângulo dobra-se para dentro, conferindo a esta estrutura uma certa solidez.

O *stipes,* Fig. 6 *st.,* é a maior de tôdas as partes componentes da maxila. Tem a forma quadrilátera, com os cantos redondos. Próximo da margem interna existe uma faixa fortemente esclero-

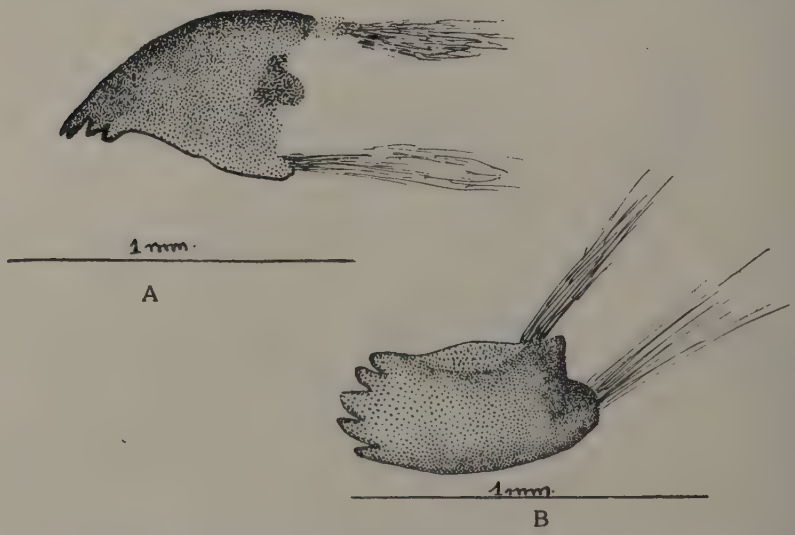


Fig. 5

A) Mandíbula esquerda. Vista lateral; B) Mandíbula direita, vista por traz.

tisada, apresentando o resto do *stipes* uma consistência mais ou menos membranosa; no canto superior esquerdo encontram-se dispersas algumas sêdas de dimensões variáveis.

Os palpos maxilares são compostos de 4 segmentos com as extremidades hialinas: dêstes possui o 2.º segmento duas sêdas e o terminal três.

A *galea, ga,* é uma estrutura lobada alongada para cima e separada da *lacínia, la;* na sua margem livre apresenta a *lacínia* uma fiada de espinhos alongados e fortes.

Situado entre as duas maxilas encontra-se uma placa, o *labium, lab,.* A sua área apresenta manchas esclerotisadas bem demarcadas,

o que poderia sugerir um princípio de divisão nas suas diferentes partes componentes; porém não se assinala qualquer linha divisória na superfície do *labium*. As áreas esclerotisadas destacam-se da área membranosa do *labium* com a forma de um carril visto em secção transversal; nas margens da porção mais esclerotisada encontram-se *setae* dispostas simètricamente.

Os palpos labiais, *plb*, estão situados ventralmente no *labium* e compõem-se de três artículos.

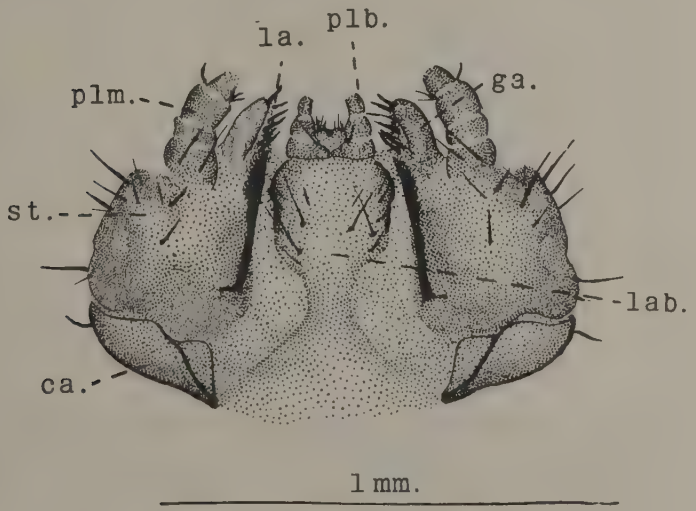


Fig. 6. — O *labium* e as maxilas.

Tórax. — Em cada segmento toráxico do *Colaspidema atrum* estão inseridas um par de patas. Além das patas possui o meso-tórax um par de estigmas.

Nos 3 segmentos disseminam-se pela superfície membranosa castanha, placas fortemente esclerotisadas e salientes, negras, nas quais existem tufos de sêdas. Êste facto, que também se verifica no abdómen confere à larva a côr negra tão característica.

No protórax ocupando uma larga porção da região dorso-lateral encontra-se uma placa fortemente esclerotisada, o pronoto, cuja superfície é coberta de sêdas mais ou menos abundantes, principalmente nas margens.

No meso- e no metatórax as placas esclerotisadas apresentam igual forma e distribuïção.

Patas. — As patas, Fig. 8, são curtas, fortes e muito semelhantes entre si, distinguindo-se apenas na diferença de tamanho que decresce de diante para traz. Compõem-se apenas de 3 artí-

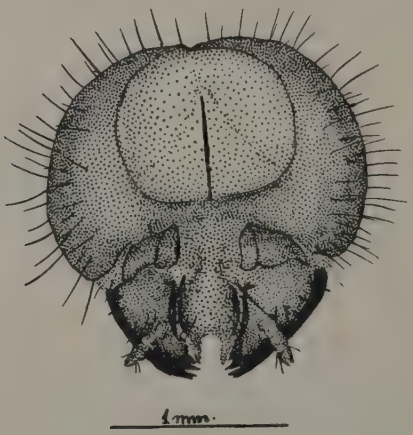


Fig. 7. — A cabeça vista pela parte posterior.

culos: fémur, tíbia e tarso. Na base do fémur encontra-se um cslérito toráxico e na região terminal um arco fortemente esclerotisado. A êste arco corresponde na região basal da tíbia uma

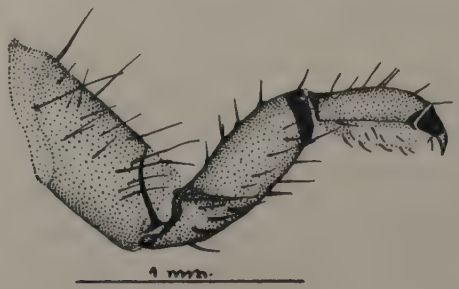


Fig. 8. — Vista lateral da pata posterior.

estrutura arqueada também fortemente esclerotisada. O tarso é indiviso e na sua face inferior mostra uma superfície membranosa e hialina provida de espinhos curtos. Na parte terminal do tarso

está inserida uma garra simples, com a parte basilar mais esclerotisada que a ponta.

Abdómen. — É o abdómen volumoso que dá às larvas do *Colaspidema* aquela aparência carnuda bem conhecida. Aparentemente contam-se 9 segmentos, dos quais os sete primeiros iguais entre si no aspecto geral. Vista de lado a linha superior do abdómen parece como que serrada, aspecto êste devido à presença de placas fortemente esclerotisadas e salientes, já atrás mencionadas.

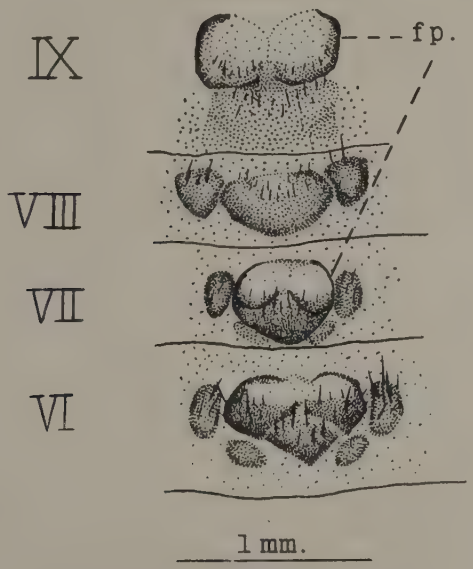


Fig. 9. — Detalhes dos segmentos abdominais VI - IX, mostrando as falsas patas nos segmentos VI, VII e IX.

Estas placas, providas de sêdas distribuem-se por tôda a superfície de cada segmento abdominal, excepto o último; o número e distribuïção destas placas é sensìvelmente igual em todos os 8 primeiros segmentos. O nono segmento abdominal apresenta na sua parte superior um esclérito coberto de sêdas, e não possui estigma.

Os *sterna* dos segmentos VI, VII e IX possuem falsas patas dissemelhantes entre si, cuja parte inferior mostra um aspecto

vesicular, bilobada e hialina, excepto a margem anterior, mais esclerotisada e na qual se dispõe uma série de espinhos curtos, Fig. 9, *fp*.

O crescimento larvar e os respectivos coeficientes. — Os valores obtidos por medições da largura máxima da cabeça e do comprimento da tíbia posterior dispõem-se em quatro grupos distintos, Quadro I, número indicativo da existência de 4 estados larvares, o que aliás a observação directa em laboratório o confirma.

No Quadro I estão representados os valores médios obtidos, com os respectivos êrros e os coeficientes de crescimento. Na distribuïção dos valores médios não se deu atenção às diferenças sexuais, devido às dificuldades em diferenciar os sexos nas larvas.

QUADRO I

Largura máxima da cabeça e do comprimento da tíbia
Média de 50 medições Mm.

	Estados larvares				
	1.º	2.º	3.º	4.º	Médias
Cabeça	0.483 ± 0.024	0.753 ± 0.0366	1.232 ± 0.059	1.765 ± 0.08	
Coeficientes de crescimento		1.559	1.633	1.432	1.542
Tíbia	0.1849 ± 0.0111	0.284 ∓ 0.0197	0.463 ∓ 0.0234	0.640 ± 0.0258	
Coeficientes de crescimento . .		1.543	1.630	1.383	1.519

O exame do Quadro I mosta que desde o primeiro até o último estado larvares a tíbia e a cabeça aumentam de tamanho um pouco mais de 3.5 vezes.

Multiplicando a largura màxima da cabeça do primeiro estado larvar pela média dos coeficientes de crescimento 1,542 obtemos a seguinte série de valores

0.714 1.104 1.702

que corresponde à série de valores observados

0.753 1.232 1.765

Do mesmo modo, se obtem a seguinte série de valores para a tíbia

0.279 0.463 0.640

Êstes resultados mostram que existe uma grande aproximação entre os valores calculados e os valores obtidos por medições directas.

Princípio de Przibram modificado por Bodenheimer. — PRZIBRAM e MEGUSAR (1912), verificaram por pesagens das peles de muda e dos corpos de *Sphodromantis bioculata* que em cada muda a *exuviae* e os corpos do insecto dobravam o seu pêso em relação

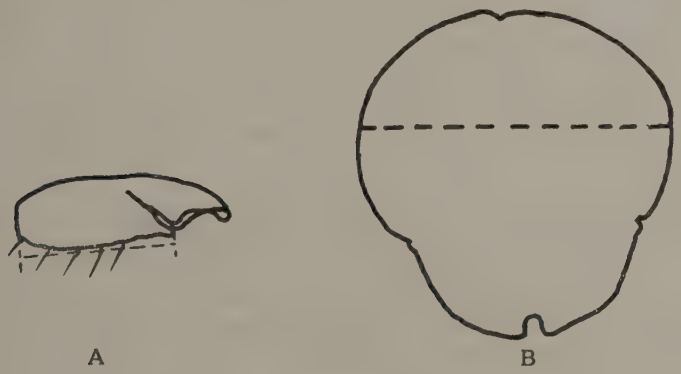


Fig. 10

A e B). Indicação do modo como foram efectuadas as dimensões do comprimento e largura máxima, respectivamente da tíbia e da cabeça.

ao estado anterior. Observaram tambem que o aumento de comprimento do pronoto era igual à raíz cúbica de dois, ou 1,26. Tal correlação entre o aumento em pêso e em comprimento era devida à duplicação da massa do insecto pela divisão de tôdas as células.

Era freqüente encontrarem-se desvios a esta regra, o que limitava a sua aplicação. Porém BODENHEIMER (1927) sugeriu que em casos em que o coeficiente de crescimento excedesse o coeficiente de PRZIBRAM, certamente mais do que uma divisão celular ocorreu dentro do mesmo estado: Estas divisões extras designou BODENHEIMER por «divisões latentes».

Os valores obtidos dos coeficientes de crescimento em *Colas-*

pídema atrum são superiores àquele calculado por PRZIBRAM e por isso tentou-se aplicar a modificação introduzida por BODENHEIMER.

Para isso multiplicou-se o valor da largura da cabeça no primeiro estado larvar por 1.26; o produto obtido novamente por 1.26 e assim sucessivamente até se obter um coeficiente o mais próximo possível do valor correspondente ao último estado larvar. Obteve-se desta maneira a seguinte série de valores:

0.483 0.609 0.767 0.966 1.217 1.533 1.928

que corresponde à série de valores observados

0.483 0.753 1.232 1.765

Procedendo do mesmo modo para os valores obtidos de medições da tíbia vem a seguinte série:

0.184 0.232 0.290 0.365 0.460 0.579 0.729

a que corresponde a série de valores obtidos por medições directas

0.184 0.284 0.463 0.640

Existe uma correspondência razoável entre 0.767 e 0.753; 1.217 e 1.232; entre 0.290 e 0.284; entre 0.460 e 0.463.

De acôrdo com o princípio de PRZIBRAM, modificado por BODENHEIMER os valores 0.609, 0.966, 0.232 e 0.365 indicam divisões latentes em ambas as séries.

CONCLUSÕES

O princípio de PRZIBRAM modificado por BODENHEIMER mostra que, quer na cabeça, quer na tíbia posterior ocorrem dentro do mesmo estado mais de uma divisão celular latente; assim no desenvolvimento da cabeça existe uma divisão celular latente entre o 1.º e o 2.º estados e uma entre o 2.º e o 3.º. O mesmo se pode dizer quanto ao desenvolvimento da tíbia.

Há a notar uma grande discrepância entre os valores finais da série calculada e os valores finais da série obtida por medições directas. Esta discrepância corresponde à queda de crescimento do penúltimo para o último estados larvares (o que freqüentemente acontece nos insectos), como o mostram os respectivos coeficientes de crescimento.

As percentagens das diferenças entre os valores obtidos por medições directas e os obtidos pelo cálculo com exclusão dos valores finais das séries não são superiores a 2 %, valor evidentemente muito baixo, para excluir qualquer discordância entre aquelas séries de valores observados e obtidos pelo cálculo. Os valores finais da série obtida por observações directas indicam uma queda no crescimento que aliás tem já sido observada em vários insectos estudados.

A interpretação imediata dos dados biométricor mostra que por si só as diferenças observadas não levam a excluir a aplicação do princípio de PRZIBRAM modificado por BODENHEIMER ao crescimento larvar do *Colaspidema atrum*. É certo que em bastantes casos o princípio de PRZIBRAM carece de fundamento, mas o autor não encontra nos dados biométricos do presente trabalho razões suficientes para retirar àquele princípio o seu significado biológico para o *Colaspidema atrum*.

SUMÁRIO

Observações directas em laboratório mostraram que durante o seu ciclo biológico as larvas do *Colaspidema atrum* Oliv. passam por quatro estados. Medições da largura da cabeça e do comprimento da tíbia posterior de larvas colhidas no campo e criadas em laboratório, agrupam-se em quatro séries distintas, o que indica a existência de 4 estados larvares durante o desenvolvimento daquele coleóptero.

Exceptuando a passagem do penúltimo para o último estados larvares, existe uma certa correlação entre os valores obtidos por medições directas e os obtidos pela aplicação do princípio de PRZIBRAM modificado por BODEHEIMER.

SUMMARY

Direct observations show that during its larval cycle *Colaspidema atrum* passes through four stages. This number is further confirmed by measurements of the head capsule of a great number of larvae collected in the fields and of larvae reared in the laboratory. The values of these measurements fall into four distinct series corresponding to the four larval stages.

The differences between the values from direct measurements and those from the application of PRZIBRAM's principle as modified by BODENHEIMER hardly reach 2%. The writer is of opinion that these differences do not invalidate the application of PRZIBRAM's principle to the larval growth of *Colaspidema atrum*.

AGRADECIMENTOS

Cumpre ao autor expressar a sua gratidão ao Director do Laboratório de Patologia Vegetal VERÍSSIMO DE ALMEIDA, Dr. BRANQUINHO DE OLIVEIRA, por ter permitido o uso das instalações daquele laboratório para a realização de alguns dos trabalhos relacionados com o *Colaspidema atrum*. Ao engenheiro-agrónomo CARVALHO ARAÚJO, manifesta o autor o seu reconhecimento pelo auxílio dispensado no tratamento estatístico dos resultados biométricos obtidos.

BIBLIOGRAFIA

BODENHEIMER, F. S.
1927 Ueber Regelmässigkeiten in dem Wachstum von Insekten. I. Das Langenwachstum. *Deutsch. ent. Zeits.* **4,** 33-57.

BERLESE, A.
1909 Gil Insetti, vol. I. Milão.

DUARTE, A. J.
1939 Problems of growth of the African migratory locust. *Bull. ent. Res.* **29,** 425-456.

FIFE, L. C.
1939 Number of instars of the pink bollworm collected in squares and in bolls of cotton. *Ann. ent. Soc. Amer.* **32,** 57-63.

HARRIES, F. H. and HENDERSON, C. F.
1938 Growth of insects with reference to progression factors for successive growth stages. *Ann. ent. Soc. Amer.* **31,** 557-572.

IMMS, A. D.
1936 A General Textbook of Entomology. Methuen & Co. London.

LÉCAILLON, A.
1925 Le négril de la luzerne (*Colaspidema atrum* Olivier). Étude monographique. *Ann. Épiphyties* **11,** 235-298.

LUDWIG, D. & ABERCROMBIE, W. F.
1940 The growth of the head capsule of the Japanese beetle larva. *Ann. ent. Soc. Amer.* **33,** 385-390.

PRZIBRAM, H. und MEGUSAR, F.

1912 Wachstumsmessungen an *Sphodromantis bioculata* Burm. I. Lange und Masse. *Arch. EntwMech. Org.* **34,** 680-741.

SNODGRASS, R. E.

1935 Principles of insect morphology. McGraw-Hill Book Company New--York and London.

ABREVIATURAS

sc. — sutura craneal
sf. — » frontal
lv. — linha divisória
cl. — *clypeus*
ca. — *cardo*
st. — *stipes*
plm. — palpo maxilar
ga. — *galea*
la. — *lacinia*
lab. — *labium*
plb. — palpo labial
fp. — falsa pata.

O VALOR DA COLHEITA PRECOCE DA AZEITONA COMO MÉTODO PREVENTIVO DE COMBATE AO *DACUS OLEAE* GMEL.

POR *AUGUSTO ROSA DE AZEVEDO*
(ESTAÇÃO AGRONÓMICA NACIONAL)

I

A oliveira é tipicamente uma planta da região mediterrânica, onde se dispersa pelos solos mais variados, desde as planícies e regiões litorais até às zonas de altitude. Daí, uma certa variação na sua vegetação, acompanhada, também, de uma variação na biologia de alguns dos parasitas que a atacam; por isso, o seu interêsse é diverso segundo as regiões.

O *Dacus oleae*, que é considerado uma das pragas mais importantes da oliveira, reveste assim importância maior ou menor: se numas regiões a produção é quási totalmente destruída nos anos favoráveis ao desenvolvimento da môsca, outras há que invariàvelmente, ou quási, estão livres de prejuízos importantes.

Dentro dos tipos ecológicos abrangidos pela área de cultivo du oliveira, destacam-se dois aspectos fundamentais que convém referir: um deles, engloba regiões litorais de clima dôce e inverno ameno, onde as temperaturas só excepcionalmente descem abaixo de 10° e onde a umidade atmosférica mantém um valor alto. Aqui, o desenvolvimento do *Dacus* é contínuo, alimentando-se as larvas, durante o inverno, das azeitonas que escaparam à colheita e dos frutos das variedades selvagens.

O outro tipo manifesta-se nas regiões de altitude onde as oscilações diárias de temperatura têm amplitude considerável, os invernos são rigorosos e a maturação da azeitona se realiza a temperaturas suficientemente baixas para impedir ou, pelo menos, dificultar o desenvolvimento da praga. Nestas zonas prospera a oliveira, mas a môsca da azeitona não encontra ambiente favorável. Infelizmente, a sua área é relativamente limitada em relação à área

Recebido para publicação em Julho de 1942

de cultivo, e isto porque a cultura da oliveira é aqui mais difícil e dispendiosa e a produção menos abundante.

Por isso, mantém-se o interêsse do extermínio do *Dacus oleae* que causa anualmente danos incalculáveis.

No seu combate vários têm sido os processos aconselhados e, embora se trabalhe e investigue há quási meio século, a verdade é que defesa económica dos olivais é ainda muito aleatória.

Os métodos preconizados até hoje para o combate à mosca da azeitona podem incluir-se nos seguintes tipos:

1.º—*Métodos artificiais.* Consistem na defesa directa da produção pelo uso de *substâncias atractivas usadas em armadilhas, de substâncias atractivas adicionadas de insecticidas e empregadas em aspersão sôbre as árvores e de substâncias repulsivas, só muito recentemente ensaiadas.*

2.º—*Métodos naturais* (Luta biológica).

3.º—*Métodos culturais* (Plantação das variedades mais resistentes nas regiões de altitude e colheita precoce).

Os métodos artificiais, que são os únicos que até à data se têm mostrado esperançosos, têm o grave inconveniente de ser caros, pelo que nos anos de fraca infestação se tornam anti-económicos.

A luta biológica, incomparàvelmente mais económica, ainda não passou da sua fase experimental, e até hoje não foi possível a aclimatação dos parasitas endófagos importados.

Restam, pois, os métodos culturais que não constituem na verdade métodos de luta.

No que diz respeito à plantação de olivais em terrenos de encosta, evidentemente que interessa sòmente os futuros olivais a plantar, de modo nenhum implica a defesa dos já existentes. Ficamos dêste modo reduzidos à colheita precoce.

Esta prática, há muito tempo conhecida, tem como conseqüência directa subtrair a produção à acção destruïdora da môsca da azeitona, evitando que o mal avulte. Dêste modo, consegue-se um azeite mais fino e de maior valor comercial, muitas vezes sem sacrifício da quantidade, porque o prejuízo resultante duma colheita em época normal é, não poucas vezes, superior à perda de azeite conscientemente consentida pelo facto da colheita precoce.

Por outro lado, a colheita precoce pode, quando feita oportu-

namente, funcionar como um método preventivo em relação ao ano seguinte: em primeiro lugar, a destruïção de larvas pela moenda, é significativamente maior que na colheita normal porque os frutos colhidos meio verdes encerram ainda larvas que mais tarde saïriam para pupar no solo; depois, evitando-se a formação tardia de pupas, sempre de longa duração, antecipamos o período de emergência dos adultos, de modo que êstes nascendo ainda antes do inverno, serão obrigados a suportar esta quadta adversa até alcançarem a época de postura do ano seguinte que se inicia em frutos ainda verdes em Junho ou Julho, segundo os casos.

Por isso, desde que estudos biológicos convenientemente planeados e suficientemente repetidos permitam determinar qual a época em que se formam as pupas de longa duração, que originariam ímagos emergindo depois do inverno, podemos, colhendo antes dessa data, cortar o ciclo biológico da môsca da azeitona.

Em muitos casos, todavia, esta época coïncidirá com um estado de maturação da azeitona ainda muito atrasado, o que redundaria em grande perda de azeite ainda não elaborado.

A colheita precoce, fica pois limitada aos casos em que as pupas de inverno se formam quando a azeitona está relativamente adiantada.

Em 1941-42 as experiências preliminares que efectuámos em Sacavém, mostram que esta região é, muito provàvelmente, uma daquelas em que a colheita precoce merece especial atenção, já pela alta freqüência dos ataques, o que de qualquer forma aconselha uma colheita no cedo, já porque a azeitona é suficientemente temporã para permitir que uma colheita precoce reuna os dois objectivos: diminuta perda de azeite e eliminação das pupas de inverno.

II

As nossas experiências foram feitas com pupas formadas desde 3 de Outubro a 29 de Janeiro e obtidas do modo seguinte: diàriamente eram colhidas algumas dezenas de quilos de azeitonas atacadas que se espalhavam em tabuleiros onde prèviamente se havia colocado uma fina camada de algodão.

As larvas saíam em grande número e abrigavam-se no algodão onde pupavam, sendo as pupas retiradas todos os dias e renovado o algodão. Obtínhamos assim um número de pupas suficientemente elevado para o fim em vista.

As pupas eram enterradas no solo a pequena profundidade e cobertas com campânulas de rêde de arame, para alterar o menos possível as condições naturais de ambiente.

As campânulas eram diàriamente observadas e feitos os registos do número de pupas eclodidas, constantes do Quadro I, a partir do qual se construiu o Gráfico I que dá uma ideia clara do modo como variou a ninfose.

III

O exame atento do Quadro I pode fornecer-nos dados interessantes para a apreciação do valor da colheita temporã como meio preventivo de luta contra a môsca da azeitona. Assim, vê-se que as pupas formadas até 21 de Outubro, inclusivé, eclodiram tôdas até 11 de Dezembro, originando pois ímagos em péssimas condições de viabilidade, porque — no caso de se colher a azeitona — terão de esperar até Julho do ano seguinte pela nova produção, sendo forçados a resistir à época crítica de Novembro, Dezembro e Janeiro: As pupas formadas àquem de 29/X deram ímagos que emergiram em Fevereiro, em Março ou em Abril,numa época já francamente favorável não só pela amenidade do clima, como também por terem à sua disposição alimento abundante.

Conclui-se claramente que, no ano de 1941 em Sacavém, uma colheita feita até meados de Outubro teria como resultado evitar a eclosão de adultos em data posterior a 19 de Novembro. O *Dacus* seria obrigado a transpôr a quadra mais difícil do ano sob a fase de ímago, de tôdas a mais vulnerável.

* * *

Mantendo a devida reserva, não vamos concluir que êste processo, de todos o mais simples e económico, possa vir a resolver o problema do combate à môsca da azeitona. Todavia, os nossos resultados sugerem que, em determinadas regiões onde a maturação da azeitona é precoce, como a zona de Lisboa e o Algarve, se deve proceder a estudos biológicos profundos, acompanhados, é claro, das correspondentes investigações sôbre maturação da azeitona; aqueles dizem-nos qual é a altura em que uma colheita teria como conseqüência a eliminação das pupas de inverno, estas permitem-nos aquilatar dos prejuízos em azeite resultantes dessa colheita.

Data da formação das pupas		Duração mínima de ninfose		Duração média de ninfose	Duração máxima de ninfose	
Dia	Mês	N.º de dias	Data de emerg.	Dias	N.º de dias	Data
3	X	15	18/10	15,1	16	19/X
6	X	13	19/X	15,6	17	23/X
7	X	12	19/X	14,1	19	26/X
8	X	11	19/X	16.	18	26/X
10	X	13	23/X	14,3	16	26/X
14	X	16	30/X	25,3	36	19/XI
21	X	41	1/XII	47,4	51	11/XII
24	X	80	12/I	80,3	81	13/I
26	X	75	9/I	78,4	88	22/I
28	X	80	16/I	84,1	93	29 I
29	X	82	19/I	87,7	100	6/II
2	XI	92	2/II	93.	96	6/II
9	XI	89	6/II	92,4	102	19/II
16	XI	101	25/II	101	101	25/II
19	XI	121	20/III	121	121	20/III
23	XI	119	22/III	119	119	22/III
24	XI	115	19/III	115	115	22/III
27	XI	114	21/III	114,7	115	22/III
2	XII	107	19/III	109,18	113	25/III
4	XII	106	20/III	107,9	113	27/III
8	XII	105	23/III	105	105	23/III
12	XII	101	23/III	102,6	111	2/IV
22	XII	92	24/III	93,3	95	27/III
26	XII	87	23/III	88,1	91	27/III
15	I	81	6/IV	81.	81	6/IV
17	I	76	3/IV	76,75	79	6/IV
19	I	74	3/IV	74	74	3/IV
20	I	73	3/IV	73,3	76	6/IV
21	I	72	3/IV	72	72	3/IV
22	I	71	3/IV	71	71	3/IV
29	I	67	6/IV	67	67	6/IV

SUMMARY

The methods of control against the olive fly have not proved satisfactory either technically or economically. It was then suggested, as mean of control, that picking early the olives the maggots would destroyed through the methods used in oil-extraction. In case of late picking the maggots would escape destruction, by leaving the fruits and pupating in the ground.

Lately it was shown that, picking early and when in due time, the larvae pupate readily and the adults emerge before the winter, thus preventing, so far as possible, the overwintering of the fly in the pupal stage. It is then in the adult stage that olive fly passes the winter, its number being thus reduced to continue the infestation in the following year.

Field observations in Sacavém during 1941-1942 have shown that picking the olives till the middle of October, when they are fairly ripe, brought about the emergence of all the adults during the following months.

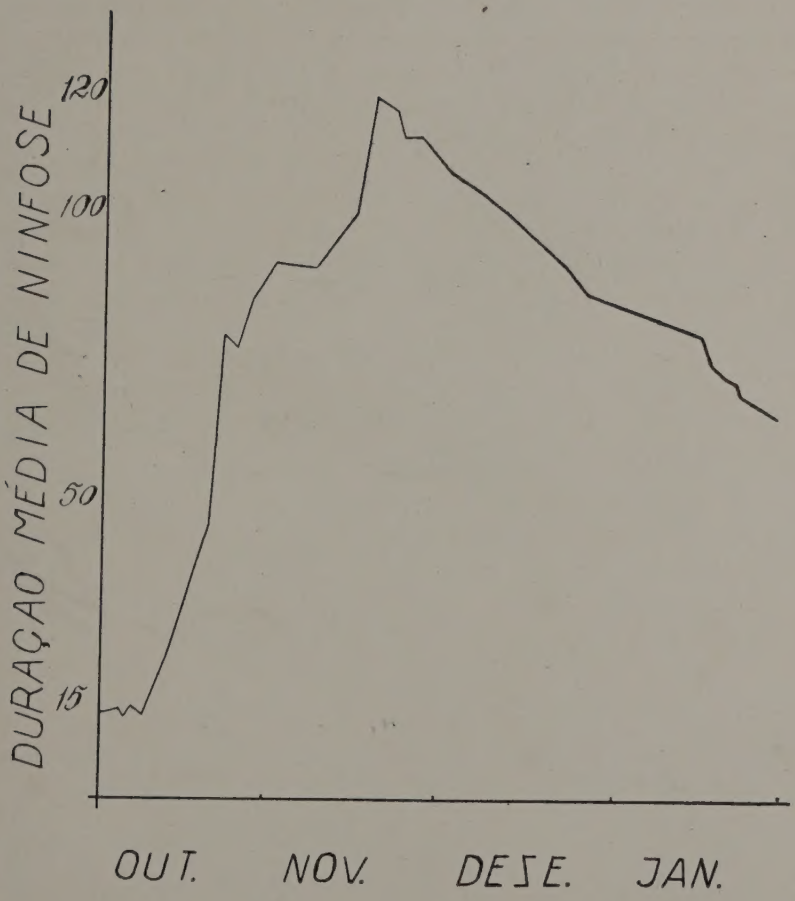


Gráfico I

SUMÁRIO

Gouveia, D. G. — OS SOLOS ALMOSTER E ALBERGARIA 5-55

Baptista, J. E. — O EMPRÊGO DA ARGILA E DO ENXÔFRE COMO REPULSIVOS NA LUTA CONTRA O *DACUS OLEAE* GMEL. 57-66

Duarte, A. J. — A MORFOLOGIA DAS LARVAS E RESPECTIVOS ESTADOS DO *COLASPIDEMA ATRUM* (COL., CHRYSOMELIDAE) 67-81

Azevedo, A. R. de — O VALOR DA COLHEITA PRECOCE DA AZEITONA COMO MÉTODO PREVENTIVO DE COMBATE AO *DACUS OLEAE* GMEL. . 83-89